

Ein Iterationsverfahren
zur modellmäßigen Zuordnung
von Molekülschwingungsspektren mit einer
Anwendung auf die ebenen
Schwingungen von Naphthalin

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Vorgelegt von

ERICH SCHMID

aus München



April 1958

Berichterstatter: Prof. Dr. Walther Gerlach

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Mai 1958

Ein Iterationsverfahren zur modellmäßigen Zuordnung von Molekülschwingungsspektren mit einer Anwendung auf die ebenen Schwingungen von Naphthalin

Von ERICH W. SCHMID *)

Aus dem Physikalischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 23. Juni 1958)

Es wird ein Verfahren der iterativen Modellrechnung angegeben, das unter gewissen Voraussetzungen die Zuordnung von Molekülschwingungsspektren gestattet. Die Voraussetzungen sind: Existenz einer physikalisch sinnvollen Lösung der Modellrechnung, eine genügend genaue 0-te Näherung der Kraftkonstanten und ausreichende Speicherkapazität der Rechenanlage. Das Verfahren wurde für die elektronische Rechenanlage PERM der Technischen Hochschule München so programmiert, daß alle bei der Zuordnung anfallenden Rechnungen automatisch ausgeführt werden können. Zur Erprobung des Verfahrens wurde eine Modellrechnung der ebenen Schwingungen von Naphthalin und Naphthalin- d_8 durchgeführt. Dieses Molekül ist wegen der starken Kopplung der Atome für eine iterative Modellrechnung wenig geeignet, so daß diese Rechnung eine besonders kritische Prüfung des Verfahrens darstellt. Ein Konvergenztest ergab, daß das Iterationsverfahren beim Naphthalinmodell die Lösung gerade noch findet, wenn die Kraftkonstanten der 0-ten Näherung von den Kraftkonstanten der Lösung um $\pm 25\%$ abweichen. Bei der Naphthalinmodellrechnung konnte für ein reines Valenzkraftmodell keine Lösung gefunden werden. Es scheint, daß hier ein Versagen des Valenzkraftmodells vorliegt. Die Rechnungen mit dem erweiterten Valenzkraftmodell lieferten eine physikalisch nicht ganz einwandfreie Lösung. Die Deformationskraftkonstanten dieser Lösung sind ihrem Betrage nach sehr klein und negativ. Durch Vergleich der gemessenen Spektren mit den Spektren von 3 Näherungslösungen konnte für 20 von 25 Linien ebener Naphthalinschwingungen eine ziemlich sichere Zuordnung angegeben werden.

1. Zuordnung durch Modellrechnung

Die Zuordnung durch Vergleich eines Molekülschwingungsspektrums mit dem Schwingungsspektrum eines Molekülmodells ist zur Zeit die einzige Methode, die bei mehratomigen Molekülen genaue Aussagen über die Schwingungsformen und über die innermolekularen Kräfte ermöglicht. Man wählt bei dieser Methode ein Molekülmodell, das in allen bekannten Größen (soweit sie für das Schwingungsspektrum maßgebend sind) mit dem Molekül übereinstimmt. Die unbekannten Größen – es sind dies vor allem die bei den Schwingungen wirkenden Kräfte – werden als Parameter eingeführt. In der Modellrechnung werden diese Parameter so bestimmt, daß das errechnete Schwingungsspektrum des Modells mit dem gemessenen Spektrum des Moleküls übereinstimmt. Die errechneten Schwingungsformen des Modells ordnet man den gemessenen Frequenzen zu. Die für die Parameter erhaltenen Werte liefern Aussagen über die Molekülkräfte.

Einige Ergebnisse aus der Theorie der Modellrechnung werden, soweit sie für diese Arbeit wichtig sind, im folgenden ohne Begründung angeführt. Es sei hier auf frühere Darstellungen¹⁻⁶⁾ verwiesen.

Ein N -atomiges Molekül hat $3N$ Freiheitsgrade. Ist f die Zahl der Rotations- und Translationsfreiheitsgrade des Gesamtmoleküls, so verbleiben $3N - f = n$ Schwingungsfreiheitsgrade. Für nichtlineare Moleküle ist $f = 6$, für lineare Moleküle ist infolge fehlender Rotation um die Längsachse $f = 5$. Bei symmetrischen Molekülen gehören zu jeder Symmetrieklasse n_i Schwingungsfreiheitsgrade und f_i Rotations- und Translationsfreiheitsgrade, wobei der Index i die Symmetrieklasse kennzeichnet⁷⁾. Ist p die Zahl der Symmetrieklassen, so gilt

$$\sum_{i=1}^p n_i = n, \quad \sum_{i=1}^p f_i = f. \quad (1)$$

Die Höchstzahl der durch eine Modellrechnung bestimmbaren Parameter ist gleich der Zahl der Spektrallinien. Ein Ansatz für die potentielle Energie des Moleküls in Abhängigkeit von der Auslenkung der Atome aus ihren Ruhelagen enthält in seiner allgemeinsten Form stets mehr Parameter. Man ist deshalb gezwungen, den Potentialansatz zu vereinfachen. Abgesehen von einigen Fällen, in denen Ober- und Kombinationstöne meßbar sind, muß mit einem quadratischen (har-

*) Diss. München 1958. Das der Arbeit zugrundeliegende Iterationsverfahren wurde in der Zeitschrift für Physik 144, 428 (1956) angekündigt und in den „Naturwissenschaften“ 44/2, 30 (1957) vorveröffentlicht.

¹⁾ R. Mecke, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9, Teil II, 319 (1934).

²⁾ G. Placzek, in E. Marx: Handbuch der Radiologie, Bd. VI, Teil II, Leipzig 1934.

³⁾ K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Ramaneffekt, Ergänzungsband, Springer, Berlin 1938.

⁴⁾ H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren I. Die Struktur des freien Moleküls. Berlin 1952.

⁵⁾ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II. New York, van Nostrand Comp. 1954.

⁶⁾ E. B. Wilson jr., J. C. Decius and P. C. Cross, Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, McGraw-Hill, London 1955.

⁷⁾ Der Fall des unsymmetrischen Moleküls mit nur einer Symmetrieklasse ist hier mit eingeschlossen. Der Index i wird auch im folgenden stets zur Kennzeichnung der Symmetrieklasse verwendet.

monischen) Potentialansatz gerechnet werden. Ein solcher Ansatz enthält in seiner allgemeinsten Form $\sum_{i=1}^p \frac{1}{2} n_i(n_i + 1)$ Parameter. Diese Zahl ist immer noch größer als n und muß durch physikalisch sinnvolle Annahmen reduziert werden. Am besten bewährt haben sich bisher die Annahmen, die zum Valenzkraftmodell führen. Man nimmt an, daß Kräfte nur da wirken, wo im chemischen Sinn Bindungen vorliegen und denkt sich diese Bindungen durch Federn ersetzt. Wo die chemischen Bindungen eine Richtungsstabilität haben, werden auch Federn angenommen, die die Valenzwinkel aufrechterhalten. Ist m die Zahl der voneinander unabhängigen Federkonstanten d_j , so ist beim Valenzkraftmodell stets $m \leq n$. Wenn nötig, läßt sich m verkleinern, indem man verschiedene Federkonstanten einander gleich oder proportional setzt, oder vergrößern, indem man zusätzliche Federn an solchen Stellen im Molekül einführt, wo zwar keine chemische Bindung vorliegt, aber doch eine starke physikalische Wechselwirkung zu vermuten ist (erweitertes Valenzkraftmodell).

Die Auslenkungen der Atome aus ihren Ruhelagen können durch ein beliebiges $3N$ -dimensionales Koordinatensystem mit den Koordinaten $q = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_{3N} \end{pmatrix}$ be-

schrieben werden⁸). Die potentielle Energie V und die kinetische Energie T haben die Form

$$2V = \sum_{k,l=1}^{3N} c_{kl} q_k q_l, \quad 2T = \sum_{k,l=1}^{3N} b_{kl} \dot{q}_k \dot{q}_l. \quad (2)$$

Die Größen c_{kl} sind lineare Funktionen der Parameter d_j , die b_{kl} sind lineare Funktionen der Atommassen. Es ist $c_{kl} = c_{lk}$ und $b_{kl} = b_{lk}$.

Mit $(c_{kl}) = \mathfrak{C}$ und $(b_{kl}) = \mathfrak{B}$ kann man nach den Regeln der Matrizenmultiplikation die Ausdrücke (2) in der folgenden Form schreiben

$$2V = \tilde{q} \mathfrak{C} q, \quad 2T = \dot{\tilde{q}} \mathfrak{B} \dot{q}. \quad (3)$$

Aus der Differentialgleichung der Bewegung des Molekülmodells erhält man durch einen harmonischen Lösungsansatz die Eigenwertgleichung⁹)

$$\mathfrak{C} q - \lambda \mathfrak{B} q = 0. \quad (4)$$

Als Lösungen erhält man daraus $3N$ reelle, nicht negative Eigenwerte λ_k und Eigenvektoren q_k . Für die Eigenfrequenzen ν gilt die Beziehung

$$\lambda = 4\pi^2 \nu^2. \quad (5)$$

f -Eigenwerte sind Null; die zugehörigen Eigenvektoren stellen die Rotationen und Translationen des Gesamtmoleküls dar. Sie lassen sich aus Gleichung (4)

⁸) Im folgenden werden stets Vektoren mit kleinen Frakturbuchstaben bezeichnet, Matrizen mit großen Frakturbuchstaben. Wenn nicht anders vermerkt, sind Vektoren bei Matrizenrechnungen stets als Spaltenvektoren zu verstehen. Das Zeichen „~“ bedeutet „transponiert“.

⁹) Die Gewinnung dieser Gleichung wird in der angelsächsischen Literatur häufig als „ $\mathfrak{F}\mathfrak{G}$ -Matrix-Methode“ bezeichnet (vgl. Wilson, Decius und Cross⁶); $\mathfrak{F}$ entspricht $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{G}$ entspricht $\mathfrak{B}$.

abspalten. Bei symmetrischen Molekülen läßt sich durch besondere Wahl des Koordinatensystems (Symmetriekoordinaten!) erreichen, daß die Matrizen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{C}$ Stufenmatrizen werden. Statt Gleichung (4) hat man dann, wenn $\mathfrak{B}_i$ und $\mathfrak{C}_i$ die einzelnen Stufen der Matrizen bedeuten, die p Gleichungen vom Grad $n_i + f_i$

$$\mathfrak{C}_i q = \lambda \mathfrak{B}_i q \quad \text{für } i = 1 \dots p. \quad (6)$$

Durch die Wahl der Eigenvektoren von Gleichung (4) bzw. (6) als Basisvektoren eines neuen Koordinatensystems erhält man das System der Normalkoordinaten. In diesem System haben die Matrizen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{C}$ Diagonalgestalt.

In der Modellrechnung sind die n Schwingungsfrequenzen ν_k ($k = 1 \dots n$) und damit nach Gleichung (5) die Eigenwerte λ_k vorgegeben. Durch Einsetzen dieser Eigenwerte in Gleichung (4) bzw. (6) erhält man ein System von n Gleichungen vom Grad n bzw. n_i zur Bestimmung der in den Elementen von $\mathfrak{C}$ bzw. $\mathfrak{C}_i$ enthaltenen Parameter d_j . Dieses System ist allgemein in Strenge nur für $n \leq 2$ lösbar. Ein iteratives Lösungsverfahren für beliebige Werte von n wird im folgenden beschrieben.

2. Iterative Modellrechnung unter Verwendung elektronischer Rechanlagen

Das Ziel dieser Arbeit war, ein Iterationsverfahren¹⁰) anzugeben, das eine möglichst einfache und schnelle Zuordnung von komplizierteren Molekülschwingungsspektren ermöglicht. Das Verfahren soll unter Ausnutzung der durch die Molekülsymmetrie möglichen Vereinfachungen für jedes Molekül, d.h. für jeden Wert von n und n_i Gültigkeit haben. Es soll den Gegebenheiten elektronischer Rechanlagen angepaßt sein, sich auf einfache Weise als Bibliotheksprogramm programmieren lassen und als solches die automatische Durchführung einer Modellrechnung ermöglichen. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß bereits bei der Gewinnung der Ausgangsgleichungen der Modellrechnung aus den Moleküldaten möglichst viele Arbeitsgänge von der Rechenmaschine übernommen werden.

2.1. Bestimmung der Koeffizienten der Eigenwertgleichungen

Der Arbeitsaufwand einer Modellrechnung hängt in starkem Maße von dem Koordinatensystem ab, das man den Rechnungen zugrundelegt. Es hat sich als günstig erwiesen, mit drei Koordinatensystemen zu rechnen. Als Basissystem dient ein $3N$ -dimensionales

¹⁰) Ein für speziellere Zuordnungsprobleme geeignetes Iterationsverfahren wurde von A. C. Downing und A. S. Householder [Journal of the Association for Computing Machinery 3, 203 (1956)] angegeben. Bei diesem Verfahren ist $\mathfrak{C}$ als Diagonalmatrix vorausgesetzt. Dies hat zur Folge, daß Wechselwirkungspotentiale der Form $d_{jk} t_j t_k$ (d_{jk} Wechselwirkungskraftkonstanten, t_j , t_k Verzerrungen von Atomabständen bzw. Bindungswinkeln) nicht ohne weiteres eingeführt werden können. Ebenso dürfte die volle Ausnutzung der durch die Molekülsymmetrie möglichen Vereinfachungen Schwierigkeiten bereiten.

kartesisches Koordinatensystem. Der Bestimmung der Ausgangsmatrizen der Eigenwertrechnung aus den Daten des Molekülmodells wird ein besonders einfaches 3 N -dimensionales System von Symmetriekoordinaten q_k zugrunde gelegt. Für die Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren wird auf ein spezielleres n -dimensionales System von Symmetriekoordinaten q'_k transformiert. In diesem letzteren System ist $\mathfrak{B}$ eine Einheitsmatrix und $\mathfrak{C}$ eine nichtsinguläre Stufenmatrix vom Grad n und p Stufen. Die Koordinaten q'_k sind frei von Translationen und Rotationen des Gesamtmoleküls.

Das kartesische Koordinatensystem mit den Koordinaten $r = (x_1, \dots, x_{3N})$ sei so gewählt, daß jedes Atom in seiner Ruhelage Ursprung von drei rechtwinkligen Koordinatenachsen ist. Aus den kartesischen Koordinaten erhält man durch Transformation mit einer Matrix $\mathfrak{S}$ die Symmetriekoordinaten q ¹¹⁾. $\mathfrak{S}$ sei eine orthogonale Matrix, definiert durch die Gleichung

$$r = \mathfrak{S} q \quad (7)$$

und die Forderungen, daß die Koordinaten q_k sich bei Symmetrioperationen wie Normalkoordinaten transformieren und daß jede Koordinate q_k nur die Auslenkung von Teilchen einer einzigen Punktsorte¹²⁾ beschreibt. Mit der Matrix $\mathfrak{S}$ sei für die folgenden Rechnungen auch die Reihenfolge der Symmetrieklassen festgelegt. Die ersten $n_1 + f_1$ Koordinaten gehören der ersten (meist totalsymmetrischen) Symmetrieklasse an, die folgenden $n_2 + f_2$ Koordinaten der zweiten Symmetrieklasse usw.

Im System der Koordinaten q_k werden nun die Elemente von $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{C}$ bestimmt.

Bestimmung der Elemente von $\mathfrak{B}$

Für die kinetische Energie T gilt definitionsgemäß

$$2 T = \sum_{k=1}^{3N} m_k \dot{x}_k^2. \quad (8)$$

Die m_k sind die zu den Koordinaten x_k gehörigen Atommassen. Bildet man mit den m_k als Diagonalelemente die Diagonalmatrix $\mathfrak{M}$, so läßt sich obiger Ausdruck als Matrizenprodukt schreiben:

$$2 T = \dot{r} \mathfrak{M} \dot{r}. \quad (9)$$

Anwendung der Transformation (7) ergibt

$$2 T = \dot{q} \tilde{\mathfrak{S}} \mathfrak{M} \mathfrak{S} \dot{q}. \quad (10)$$

Nach Gleichung (3) hat man damit für $\mathfrak{B}$

$$\mathfrak{B} = \tilde{\mathfrak{S}} \mathfrak{M} \mathfrak{S}. \quad (11)$$

Die Forderung, daß jede Koordinate q_k nur die Bewegung von Atomen einer Punktsorte beschreiben soll,

¹¹⁾ Der Allgemeinheit der Darstellung wegen sei angenommen, daß es sich um ein symmetrisches Molekül handelt. Bei unsymmetrischen Molekülen kann für $\mathfrak{S}$ die Einheitsmatrix gesetzt werden.

¹²⁾ Unter einer Punktsorte versteht man die Gesamtheit von Punkten (Atomen), die durch Symmetrioperationen ineinander übergeführt werden können.

hat zur Folge, daß auch $\mathfrak{B}$ eine Diagonalmatrix der Atommassen ist. In der Diagonale von $\mathfrak{B}$ stehen der Reihenfolge nach die Massen m'_k , wenn m'_k die Masse eines Teilchens von der Punktsorte ist, deren Bewegung durch die Koordinate q_k beschrieben wird. Dasselbe gilt für die Elemente von $\mathfrak{B}_i$ (vgl. Anhang I).

Berechnung der Elemente von $\mathfrak{C}$ bzw. $\mathfrak{C}_i$ für den Fall nichtentarteter Schwingungen

Es sei zunächst vorausgesetzt, daß es sich um ein *unsymmetrisches* Molekül handelt. Alle Federn sind voneinander unabhängig. Die potentielle Energie V setzt sich additiv aus den potentiellen Energien der einzelnen Federn zusammen. Definiert man die Verzerrungen t_j der einzelnen Federn so, daß $\frac{1}{2} d_j t_j^2$ die potentielle Energie der Feder mit der Konstanten d_j ist, so gilt

$$2 V = \sum_{j=1}^m d_j t_j^2. \quad (12)$$

Ist d_j eine Valenzkraftkonstante, so ist t_j die Längenänderung der zugehörigen Feder. Ist dagegen d_j eine Deformationskraftkonstante, so ist t_j die Winkeländerung des zu d_j gehörigen Valenzwinkels, multipliziert mit einer Länge r , die bei der Definition der Deformationskraftkonstanten aus Dimensionsgründen eingeführt wird. Meist wählt man r gleich einem der Schenkel, die den Valenzwinkel einschließen. Die Größen t_j sind in harmonischer Näherung lineare Funktionen der Koordinaten q_k . Bildet man mit den t_j als Komponenten den Vektor t , so kann man schreiben

$$t = \mathfrak{A} q. \quad (13)$$

Die Matrix $\mathfrak{A}$ wird durch diese Gleichung definiert. Die Summe in Gleichung (12) läßt sich als Matrizenprodukt schreiben, wenn man eine Diagonalmatrix $\mathfrak{D}$ einführt, die als Diagonalelemente die Federkonstanten d_j enthält. Es gilt dann

$$2 V = \tilde{t} \mathfrak{D} t = \tilde{q} \mathfrak{A} \mathfrak{D} \mathfrak{A} q. \quad (14)$$

Vergleich mit Gleichung (3) ergibt für $\mathfrak{C}$

$$\mathfrak{C} = \mathfrak{A} \mathfrak{D} \mathfrak{A}. \quad (15)$$

Bei *symmetrischen* Molekülen existieren zu einer Federkonstanten d_j jeweils z_j gleiche Federn, wenn z_j die aus der Molekülsymmetrie folgende „Zähligkeit“ der einzelnen Federn ist. Unterscheidet man die Verzerrungen symmetrisch gelegener Federn durch einen zweiten Index κ , so gilt für symmetrische Moleküle statt Gleichung (12)

$$2 V = \sum_{j=1}^m d_j \cdot \sum_{\kappa=1}^{z_j} t_{j\kappa}^2. \quad (16)$$

Die Elemente der Matrizen $\mathfrak{C}_i$ lassen sich wie folgt berechnen: Man betrachtet eine Auslenkung der Atome, bei der nur die Symmetriekoordinaten der i -ten Symmetrieklasse von 0 verschieden sind. Für eine solche spezielle Auslenkung – wir bezeichnen sie mit q_i – sind die Verzerrungen symmetrisch gelegener Federn bis auf

das Vorzeichen einander gleich¹³⁾, und es gilt, wenn t_j eine beliebige der Größen t_{j*} ist,

$$2V = \sum_{j=1}^m d_j z_j t_j^2. \quad (17)$$

Für den mit den Größen $\sqrt{z_j} \cdot t_j$ als Komponenten gebildeten Spaltenvektor f_i kann man setzen (Definition der Matrix $\mathfrak{A}_i$)

$$f_i = \mathfrak{A}_i q_i \quad (18)$$

und erhält auf analoge Weise wie in Gleichung (14)

$$2V = \tilde{q}_i \mathfrak{A}_i \mathfrak{D} \mathfrak{A}_i q_i. \quad (19)$$

Da Gleichung (19) für jede Auslenkung q_i der i -ten Symmetrieklasse gilt, ist

$$\mathfrak{C}_i = \mathfrak{A}_i \mathfrak{D} \mathfrak{A}_i. \quad (20)$$

Berechnung der Elemente von $\mathfrak{C}_i$ für die Symmetrieklassen entarteter Schwingungen

Für die Symmetrieklassen entarteter Schwingungen gelten die Gleichungen (17) bis (20) nicht, da hier die Verzerrungen symmetrisch gelegener Federn ihrem Betrage nach nicht mehr gleich sind. Für die Berechnung der Matrizen $\mathfrak{C}_i$ von Symmetrieklassen entarteter Eigenschwingungen geht man von Gleichung (16) aus und bildet mit den Größen t_{j*} den Spaltenvektor $t = (t_{1,1}, \dots, t_{1,z_1}, \dots, t_{m,z_m})$. Bezeichnet q_i eine Auslenkung, bei der nur die Koordinaten der i -ten Symmetrieklasse von 0 verschieden sind, so kann man schreiben

$$t_i = \mathfrak{A}_i q_i. \quad (21)$$

Mit der Bezeichnung ϑ_E für eine Diagonalmatrix, bei der die z_1 ersten Diagonalelemente gleich d_1 sind, die z_2 nächsten gleich d_2 usw., gilt für V

$$2V = \tilde{q}_i \mathfrak{A}_i \mathfrak{D}_E \mathfrak{A}_i q_i \quad (22)$$

und damit ist

$$\mathfrak{C}_i = \mathfrak{A}_i \mathfrak{D}_E \mathfrak{A}_i. \quad (23)$$

Um Fallunterscheidungen einzusparen, wird im folgenden der Index E nicht mehr geschrieben. Es gelte die Vereinbarung, daß für $\mathfrak{D}$ die Matrix $\mathfrak{D}_E$ zu setzen ist, wenn i eine Symmetrieklasse entarteter Schwingungen bezeichnet. Beachtet man weiter, daß für unsymmetrische Moleküle gilt: $p = 1$ und $z_j = 1$ für alle j , so ist auch eine Fallunterscheidung zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Molekülen überflüssig. Für unsymmetrische Moleküle kann der Index i weggelassen werden.

Die Elemente von $\mathfrak{A}$ bzw. $\mathfrak{A}_i$ werden mit Hilfe der Definitionsgleichungen (13) bzw. (18) und (21) gefunden. Es sind im wesentlichen die Cosinus- oder Sinus- der von den Auslenkungen der einzelnen Symmetriekoordinaten und den Verbindungslinien der Atome eingeschlossenen Winkel.

¹³⁾ Da bei Symmetrietransformationen höchstens das Vorzeichen der Auslenkungen geändert wird; für die Symmetrieklassen entarteter Eigenschwingungen gilt dies nicht mehr.

Umformung der Eigenwertgleichung

Nach Gleichung (6) und (20) hat man als Eigenwertgleichung eines Molekülmodells

$$\tilde{\mathfrak{A}}_i \mathfrak{D} \mathfrak{A}_i q_i = \lambda \mathfrak{B}_i q_i. \quad (24)$$

Für die numerische Rechnung ist diese Gleichung aus zwei Gründen unbequem: 1. Numerische Verfahren zur Lösung von Eigenwertaufgaben setzen meist die sogenannte „spezielle Form der Eigenwertgleichung“ voraus, in der die Matrix auf der rechten Seite eine Einheitsmatrix ist. Gleichung (24) stellt nach der Benennung von Collatz¹⁴⁾ eine „Aufgabe der Zwischenstufe“ dar. 2. Der Grad der Gleichung (24) ist $n_i + f_i$. In den Gleichungen sind die f Translationen und Rotationen des Gesamtmoleküls – man nennt sie auch uneigentliche Eigenschwingungen – als Lösungen enthalten. Die Berechnung dieser bereits bekannten Lösungen aus Gleichung (24) wäre ein unnötiger Arbeitsaufwand.

Zwei Koordinatentransformationen, die nacheinander ausgeführt auf das System der Symmetriekoordinaten q'_k führen, sollen $\mathfrak{B}_i$ zur Einheitsmatrix machen und die Abspaltung der uneigentlichen Eigenschwingungen ermöglichen.

Die „Aufgabe der Zwischenstufe“ Gleichung (24) läßt sich, da $\mathfrak{B}_i$ stets positiv definit ist, durch die Transformation

$$q_i = \mathfrak{B}_i^{-1/2} \bar{q}_i \quad (25)$$

auf die spezielle Eigenwertaufgabe mit reeller symmetrischer Matrix zurückführen (vgl. Zurmühl¹⁵⁾). Man erhält aus Gleichung (24) und (25)

$$\tilde{\mathfrak{A}}_i \mathfrak{D} \mathfrak{A}_i \mathfrak{B}_i^{-1/2} \bar{q}_i = \lambda \mathfrak{B}_i \mathfrak{B}_i^{-1/2} \bar{q}_i. \quad (26)$$

Multiplikation mit $\mathfrak{B}_i^{-1/2}$ ($= \tilde{\mathfrak{B}}_i^{-1/2}$) von links ergibt die spezielle Form der Eigenwertaufgabe:

$$\tilde{\mathfrak{B}}_i^{-1/2} \tilde{\mathfrak{A}}_i \mathfrak{D} \mathfrak{A}_i \mathfrak{B}_i^{-1/2} \bar{q}_i = \lambda \bar{q}_i. \quad (27)$$

Aus Gleichung (27) sollen nun noch die uneigentlichen Eigenschwingungen abgespalten werden. Man geht hierzu mit Hilfe der orthogonalen Transformation

$$\bar{q}_i = \mathfrak{R}_i q'_i \quad (28)$$

zu einem Koordinatensystem über, in dem jede der f uneigentlichen Schwingungen durch genau eine Koordinate dargestellt wird, während die übrigen Koordinaten keine Verschiebung des Schwerpunkts und keine Rotation des Gesamtmoleküls beschreiben. Die Elemente von $\mathfrak{R}_i$ erhält man aus den Basisvektoren $u_{i\mu}$ der reinen Translationen und Rotationen nach einem in Anhang II beschriebenen Verfahren. Abspaltung der uneigentlichen Schwingungen bedeutet nun einfach, daß man die entsprechenden Koordinaten in q'_i wegläßt. Ebenso werden in $\mathfrak{R}_i$ die zu diesen Koordinaten gehörigen Spalten weggelassen. Im folgenden wird dies stets als vollzogen vorausgesetzt. Matrizen, die sich auf

¹⁴⁾ L. Collatz, Eigenwertaufgaben mit technischen Anwendungen. Leipzig 1949.

¹⁵⁾ R. Zurmühl, Matrizen, Berlin 1950.

das Koordinatensystem der q'_k beziehen, werden mit ' gekennzeichnet.

Anwendung der Transformation (28) auf (27) ergibt

$$\tilde{\mathfrak{X}}_i \tilde{\mathfrak{S}}_i^{-1/2} \tilde{\mathfrak{M}}_i \mathfrak{D} \mathfrak{M}_i \mathfrak{S}_i^{-1/2} \mathfrak{X}_i q'_i = \lambda q'_i, \quad (29)$$

oder einfacher geschrieben

$$\tilde{\mathfrak{M}}_i \mathfrak{D} \mathfrak{M}_i q'_i = \lambda q'_i. \quad (30)$$

Gleichung (30) hat nun die für die numerische Lösung günstige Form. Bei der Gewinnung der Elemente der Matrizen $\mathfrak{C}'_i = \tilde{\mathfrak{M}}_i \mathfrak{D} \mathfrak{M}_i$ aus den Moleküldaten kann ein erheblicher Teil der Arbeit, nämlich die Ausführung der Transformationen und Matrixmultiplikationen, von der Rechenanlage übernommen werden. Die Matrizen $\mathfrak{C}'_i$ sind reell, symmetrisch und positiv definit, wenn $\mathfrak{D}$ positiv definit ist. Für die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren aus Gleichung (30) gibt es eine Reihe guter Rechenverfahren, die sich auch leicht programmieren lassen.

Bei Molekülmodellen mit Wechselwirkungspotentialen der Form $d_{jk} t_j t_k$ treten an Stelle der Matrizen $\tilde{\mathfrak{M}}_i$ (bzw. $\tilde{\mathfrak{M}}'_i$) Matrizen, die aus diesen durch Spaltenvertauschung hervorgehen.

2.2. Das Iterationsverfahren

Bei vorgegebener Matrix $\mathfrak{D}$ lassen sich die Eigenfrequenzen und Eigenvektoren eines Molekülmodells aus Gleichung (30) berechnen. Bei einer Modellrechnung ist aber die Matrix $\mathfrak{D}$ nicht vorgegeben. Bekannt sind die Eigenfrequenzen des Moleküls, und die Elemente von $\mathfrak{D}$ müssen so gewählt werden, daß die Eigenfrequenzen des Modells mit diesen gemessenen Eigenfrequenzen übereinstimmen. Dies ist in gewissem Sinne eine Umkehrung des Eigenwertproblems. Sie läßt sich in strenger Rechnung nur durchführen, wenn der Grad der Eigenwertgleichungen kleiner oder gleich 2 ist. Das folgende Iterationsverfahren gestattet die Bestimmung der Elemente von $\mathfrak{D}$ aus den vorgegebenen Eigenfrequenzen prinzipiell für jeden Grad der Eigenwertgleichung.

Grundlage des Iterationsverfahrens ist eine Störungsrechnung erster Ordnung, die folgendes Ergebnis liefert: Es sei

$$\mathfrak{C} \mathbf{r} = \lambda \mathbf{r} \quad (31)$$

eine Eigenwertgleichung mit den Eigenwerten λ_k und den auf die Länge 1 normierten Eigenvektoren $\mathbf{r}_k$. Wird zur Matrix $\mathfrak{C}$ eine kleine Störung $\mathfrak{C}_1$ von derselben Symmetrie (bezüglich der Symmetrieelemente des Moleküls) wie $\mathfrak{C}$ addiert, so gilt für die Änderungen $\Delta \lambda_k$ der Eigenwerte

$$\Delta \lambda_k = \tilde{\mathbf{r}}_k \mathfrak{C}_1 \mathbf{r}_k. \quad (32)$$

Gleichung (32) soll nun dazu benutzt werden, um aus einer Matrix l -ter Näherung $\mathfrak{D}^{(l)}$ die Kraftkonstanten einer solchen $(l+1)$ -ter Näherung $\mathfrak{D}^{(l+1)}$ auszurechnen. Der Index l wird der einfacheren Schreibweise wegen nur bei $\mathfrak{D}^{(l)}$ gesetzt und bei den übrigen von l abhängigen Größen weggelassen. Läßt man den Index i weg, so gelten die Gleichungen auch für unsymmetrische Moleküle,

Wir setzen für die $(l+1)$ -te Näherung der Matrix $\mathfrak{D}$

$$\mathfrak{D}^{(l+1)} = \mathfrak{D}^{(l)} + \mathfrak{D}^{(l)} \mathfrak{G}. \quad (33)$$

$\mathfrak{G}$ ist eine m -dimensionale Diagonalmatrix mit den noch unbekannten Elementen g_j . Setzt man für $\mathfrak{C}$ in Gleichung (31) $\tilde{\mathfrak{M}}'_i \mathfrak{D}^{(l)} \mathfrak{M}'_i$ und für $\mathfrak{C}_1$ den Ausdruck $\tilde{\mathfrak{M}}'_i \mathfrak{D}^{(l)} \mathfrak{G} \mathfrak{M}'_i$, so gilt mit der Bezeichnung λ_{ik} und q'_{ik} für die nach Gleichung (30) errechneten Eigenwerte und normierten Eigenvektoren der Matrix $\tilde{\mathfrak{M}}'_i \mathfrak{D}^{(l)} \mathfrak{M}'_i$ nach Gleichung (32)

$$\Delta \lambda_{ik} = \tilde{q}'_{ik} \tilde{\mathfrak{M}}'_i \mathfrak{D}^{(l)} \mathfrak{G} \mathfrak{M}'_i q'_{ik}. \quad (34)$$

Fordert man, daß für alle k gelten soll

$$\Delta \lambda_{ik} = \bar{\lambda}_{ik} - \lambda_{ik} \quad (35)$$

mit der Bezeichnung $\bar{\lambda}_{ik}$ für die aus den gemessenen Frequenzen nach Gleichung (5) ermittelten Eigenwerte, so hat man in Gleichung (34) ein lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Elemente g_j und damit nach Gleichung (33) der Elemente von $\mathfrak{D}^{(l+1)}$. Dies soll durch eine Umformung noch deutlicher werden.

Mit der Bezeichnung $\mathfrak{G}_j$ für eine Matrix, die aus $\mathfrak{G}$ dadurch entsteht, daß man in $\mathfrak{G}$ alle Elemente außer dem Diagonalelement (oder den Diagonalelementen bei entarteten Symmetrieklassen!) g_j durch Nullen ersetzt und der analogen Bezeichnung $\mathfrak{D}_j^{(l)}$ gilt

$$\mathfrak{G} = \sum_{j=1}^m \mathfrak{G}_j, \quad (36) \quad \mathfrak{D}^{(l)} = \sum_{j=1}^m \mathfrak{D}_j^{(l)} \quad (37)$$

und

$$\mathfrak{D}^{(l)} \mathfrak{G}_j = g_j \mathfrak{D}_j^{(l)}. \quad (38)$$

Einsetzen von Gleichung (36) und (38) in Gleichung (34) ergibt

$$\Delta \lambda_{ik} = \sum_{j=1}^m g_j \tilde{q}'_{ik} \tilde{\mathfrak{M}}'_i \mathfrak{D}_j^{(l)} \mathfrak{M}'_i q'_{ik}. \quad (39)$$

Da die experimentelle Messung Frequenzen liefert, ist es bequem, mit Eigenfrequenzen statt mit Eigenwerten zu rechnen. Aus Gleichung (5) folgt

$$\frac{\Delta \lambda_{ik}}{\lambda_{ik}} = \frac{2 \Delta v_{ik}}{v_{ik}}. \quad (40)$$

Zusammen mit der Beziehung

$$\lambda_{ik} = \tilde{q}'_{ik} \tilde{\mathfrak{M}}'_i \mathfrak{D}^{(l)} \mathfrak{M}'_i q'_{ik}, \quad (41)$$

die aus der Definition der Eigenvektoren folgt, erhält man aus Gleichung (39) und (40) für $i = 1$ bis p und $k = 1$ bis n_i

$$\frac{2 \Delta v_{ik}}{v_{ik}} = \sum_{j=1}^m g_j \frac{\tilde{q}'_{ik} \tilde{\mathfrak{M}}'_i \mathfrak{D}_j^{(l)} \mathfrak{M}'_i q'_{ik}}{\tilde{q}'_{ik} \tilde{\mathfrak{M}}'_i \mathfrak{D}^{(l)} \mathfrak{M}'_i q'_{ik}}. \quad (42)$$

Die zu Gleichung (35) analoge Forderung lautet, wenn die $\bar{v}_{ik}$ die gemessenen Frequenzen sind,

$$\Delta v_{ik} = \bar{v}_{ik} - v_{ik}. \quad (43)$$

Gleichung (42) ist ein lineares inhomogenes Gleichungssystem von n Gleichungen für die m Unbekannten g_j , aus denen man nach Gleichung (33) die Matrix $\mathfrak{D}^{(l+1)}$ erhält,

Jede Zeile in Gleichung (42) ist durch zwei Indizes (i und k) gekennzeichnet. Jeweils n_i Zeilen gehören zu einer (der i -ten) Symmetrieklasse. Die Anordnung der einzelnen Zeilen sei so gewählt, daß die ersten n_1 Zeilen ($k = 1, 2, \dots, n_1$) zur ersten Symmetrieklasse gehören, die nächsten n_2 Zeilen zur zweiten usw.

Die Koeffizienten des Gleichungssystems (42) lassen sich leicht physikalisch interpretieren. Wie man durch Vergleich mit Gleichung (19) erkennt, stehen im Zähler und im Nenner potentielle Energien. Im Nenner steht bis auf den Faktor $\frac{1}{2}$, der sich gegen denselben Faktor im Zähler weghebt, die potentielle Energie V_{ik} des Molekülmodells, die man erhält, wenn man die k -te Normalkoordinate der i -ten Symmetrieklasse gleich 1, alle übrigen Normalkoordinaten gleich 0 setzt. Im Zähler steht der Anteil V_{ikj} der Energie V_{ik} , der von der Feder oder den Federn mit der Kraftkonstanten d_j herrührt (vgl. auch Anhang III). Dies ist im Einklang mit der Erwartung, daß die Änderung einer Kraftkonstanten sich um so stärker auf die Frequenzen auswirkt, je stärker die zu dieser Kraftkonstanten gehörigen Federn an der Schwingung beteiligt sind, d.h. je größer ihre potentielle Energie bei der Schwingung ist.

Um zu einer einfacheren Schreibweise für die Gleichung (42) zu gelangen, bildet man aus den Größen V_{ikj} die Matrix $\mathfrak{B}_i = (V_{ikj})$ und aus den Matrizen $\mathfrak{B}_i$ durch Untereinanderschreiben die Matrix

$$\mathfrak{B} = \begin{pmatrix} \mathfrak{B}_1 \\ \vdots \\ \mathfrak{B}_p \end{pmatrix}.$$

Division der einzelnen Zeilen von $\mathfrak{B}$ durch V_{ik} bedeutet Normierung der Zeilensummen auf 1. Die durch diese Normierung aus $\mathfrak{B}$ entstandene Matrix wird mit $\mathfrak{B}$ bezeichnet. Führt man noch die Bezeichnung η für den Vektor

$$\left(\frac{2\Delta v_{1,1}}{v_{1,1}}, \frac{2\Delta v_{1,2}}{v_{1,2}}, \dots, \frac{2\Delta v_{1,n_1}}{v_{1,n_1}}, \frac{2\Delta v_{2,1}}{v_{2,1}}, \dots, \frac{2\Delta v_{p,n_p}}{v_{p,n_p}} \right)$$

ein, und die Bezeichnung g für den mit den Größen g_j gebildeten Vektor (g_j), so nimmt Gleichung (42) die einfache Form an

$$\eta = \mathfrak{B} g. \quad (44)$$

Die Berechnung der Elemente von $\mathfrak{B}$ durch Ausrechnen des Bruches auf der rechten Seite von Gleichung (42) wäre unbequem und zeitraubend. Die Matrix $\mathfrak{B}$ läßt sich in geschlossener Form aus den Matrizen $\mathfrak{D}^{(l)}$, $\mathfrak{A}'_i$ und den mit den Eigenvektoren q'_k als Spaltenvektoren gebildeten Matrizen $\mathfrak{Q}'_i$ berechnen.

Für die Symmetrieklassen *nichtentarteter* Schwingungen erhält man (siehe Anhang III)

$$\mathfrak{B}_i = \frac{1}{2} [(\tilde{\mathfrak{Q}}'_i \tilde{\mathfrak{A}}'_i)_{kj}^2] \mathfrak{D}^{(l)}. \quad (45)$$

Man erhält die Koeffizientenmatrix $\mathfrak{B}_i$ also durch Ausrechnung des Matrizenprodukts $\tilde{\mathfrak{Q}}'_i \tilde{\mathfrak{A}}'_i$, elementweise Quadratur und Multiplikation mit der Matrix $\frac{1}{2} \mathfrak{D}^{(l)}$ von rechts. Bei Molekülmodellen mit Wechselwirkungspotentialen der Form $d_{jk} t_j t_k$ tritt an Stelle der element-

weisen Quadratur in Gleichung (45) und (46) die Multiplikation von je zwei Elementen der Matrix $(\tilde{\mathfrak{Q}}'_i \tilde{\mathfrak{A}}'_i)$. $\mathfrak{B}$ erhält man schließlich durch Untereinanderschreiben der Matrizen $\mathfrak{B}_i$ und Zeilennormierung. Für die elektronische Rechnung lassen sich diese Operationen alle schnell und einfach programmieren.

Bei Symmetrieklassen *entarteter* Eigenschwingungen ist $\mathfrak{D}_j^{(l)}$ eine Diagonalmatrix mit jeweils z_j gleichen, von 0 verschiedenen Diagonalelementen, die durch einen zweiten Index κ unterschieden seien. Jedem dieser Elemente entspricht eine von z_j gleichen Federn. Durch Anwendung von Gleichung (45) würde man eine Matrix $\mathfrak{B}_i^* = (V_{ikj\kappa})$ erhalten. Aus dieser Matrix erhält man die Matrix $\mathfrak{B}_i$ durch Summation der Elemente, die sich nur bezüglich κ unterscheiden. Dies entspricht der Summation über κ in Gleichung (16). Wird die Summation durch das Zeichen $\sum_{\kappa}$ angedeutet, so erhält man für die Symmetrieklassen der entarteten Eigenschwingungen an Stelle von Gleichung (45)

$$\mathfrak{B}_i = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} [(\tilde{\mathfrak{Q}}'_i \tilde{\mathfrak{A}}'_i)_{kj\kappa}^2] \mathfrak{D}_E^{(l)}. \quad (46)$$

In Gleichung (44) sind zwei (oder mehrere) Zeilen, die zu miteinander entarteten Schwingungen gehören, identisch. Wären sie nicht identisch, so könnte man durch Änderung der Kraftkonstanten die Entartung aufheben, was bei Symmetrieentartungen nicht sein darf. Durch Weglassen der überflüssigen Gleichungen reduziert sich das System (44) auf n' Gleichungen für m Unbekannte. Soll das Gleichungssystem eine eindeutige Lösung besitzen, so darf m höchstens gleich n' sein.

2.3. Problematik der Modellrechnung

Im folgenden Abschnitt sollen Fragen über die Existenz von Lösungen einer Modellrechnung, über die Konvergenz der Iterationsrechnung und über die Auswirkung von Ungenauigkeiten im gemessenen Spektrum auf die Ergebnisse der Modellrechnung behandelt werden. Auf die Problematik der Modelle kann in dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

Existenz von Lösungen einer Modellrechnung. Unter Lösung einer Modellrechnung versteht man eine Diagonalmatrix $\mathfrak{D}$ der Kraftkonstanten, mit der das gewählte Modell als Eigenfrequenzen gerade die Frequenzen des gemessenen Spektrums besitzt. Lösungen mit negativen oder komplexen Kraftkonstanten sind aus physikalischen Gründen auszuschließen.

Voraussetzung für die eindeutige Lösbarkeit einer Modellrechnung ist, daß die Zahl der Kraftkonstanten gleich der Zahl der zuzuordnenden Frequenzen ist. Es muß also gelten $m = n'$.

Für $m \geq n'$ würde man im allgemeinen keine bzw. unendlich viele Lösungen erhalten. Aber auch im Falle $m = n'$ muß die Modellrechnung keine eindeutige Lösung besitzen. Es kann vorkommen, daß keine Lösung existiert oder auch, daß mehrere Lösungen existieren. Von mehreren Lösungen kann nur eine physikalisch sinnvoll sein.

Physikalisch gesehen, hängt die Lösbarkeit einer Modellrechnung im wesentlichen von der Wahl des Molekülmodells ab. Für diese Wahl gibt es meist mehrere sinnvoll erscheinende Möglichkeiten, besonders bei Verwendung des erweiterten Valenzkraftmodells. Liefert ein Modell keine Lösung, so liegt der Schluß nahe, daß das Modell den physikalischen Eigenschaften des Moleküls nicht gerecht wird. Man wird in diesem Fall gezwungen sein, das Modell abzuändern.

Existieren mehrere Lösungen, so ist zu untersuchen, welche von ihnen die gesuchte „physikalische Lösung“ ist. Man hat hierfür verschiedene Anhaltspunkte. Zunächst liegen für die Kraftkonstanten gewisse Erwartungswerte vor. Man gewinnt diese Werte aus den bekannten Kraftkonstanten ähnlich gebauter einfacher Moleküle und kann meist angeben, um wieviel die Lösung sich im Höchstfall davon unterscheiden darf. Ziemlich sichere Aussagen sind von einem Vergleich der (mit den zur Wahl stehenden Lösungen) errechneten Isotopenspektren mit dem zugehörigen gemessenen Isotopenspektrum zu erwarten. Im Idealfall müßte eines der errechneten Spektren mit dem gemessenen übereinstimmen. In Wirklichkeit wird das aber wegen der bei der Aufstellung des Molekülmodells gemachten Vereinfachungen nur in groben Zügen zutreffen. Die Übereinstimmung eines errechneten Isotopenspektrums mit einem gemessenen ist somit zugleich eine Kontrolle für die Güte eines Molekülmodells. Wurden zur Bestimmung der Kraftkonstanten nicht alle Frequenzen eines Spektrums herangezogen, so liefert die Übereinstimmung der nicht verwendeten Frequenzen mit Modellfrequenzen ebenfalls Aussagen darüber, ob eine Lösung physikalisch sinnvoll ist.

Besondere Vorsicht ist bei der Einteilung der gemessenen Frequenzen in Symmetrieklassen geboten. In Gleichung (43) mußte diese Einteilung als bekannt vorausgesetzt werden. Ist sie falsch, so wird damit die physikalisch sinnvolle Lösung als Lösung der Iterationsrechnung ausgeschlossen.

Die Ermittlung der Symmetrieklassen der Spektrallinien hat auf Grund der spektroskopischen Merkmale der Linien zu erfolgen. Meist ist dies nur bei den totalsymmetrischen Linien im Ramanspektrum und bei verschiedenen Infrarotlinien mit Sicherheit möglich. Es wird daher in Zweifelsfällen ratsam sein, die Modellrechnung zunächst nur mit den Linien der totalsymmetrischen Klasse durchzuführen. Die Einteilung der übrigen Linien in Symmetrieklassen kann dann eventuell durch Vergleich mit dem so gewonnenen Modellspektrum erfolgen.

Konvergenz der Iteration. Zwei Bedingungen für die Konvergenz der Iteration lassen sich qualitativ formulieren.

Das Iterationsverfahren verwendet zur Variation der Kraftkonstanten eine Störungsrechnung. Die näherungsweise Gültigkeit der aus dieser Störungsrechnung folgenden Gleichung (32) ist an die Forderung geknüpft, daß die „Störung“ $\mathcal{C}_1$ klein sei gegenüber $\mathcal{C}$. Für die Iterationsrechnung bedeutet dies, daß die mit den

Erwartungswerten der Kraftkonstanten gebildete Matrix $\mathcal{D}^{(0)}$ bereits eine möglichst gute Näherung für die gesuchte Matrix $\mathcal{D}$ sein muß. Die zweite Bedingung für die Konvergenz der Iteration ist, daß die Determinante $|\mathfrak{B}|$ stets einen für die numerische Lösbarkeit von Gleichung (44) genügend großen Wert besitzt.

Die Forderung nach einer möglichst kleinen Störmatrix läßt sich durch eine *Iteration mit gleitendem Konvergenzziel* erfüllen. Für die Störmatrix $\mathcal{C}_1$ wurde in der Iterationsrechnung die Matrix $\mathfrak{N}_i' \mathcal{D}^{(i)} \mathfrak{N}_i'$ gesetzt. Die Größe der Elemente dieser Matrix hängt linear ab von der Größe der Elemente von $\mathcal{G}$, d.h. von den Lösungen g_j des Iterationsgleichungssystems (44). Diese Lösungen und damit die Elemente der Störmatrix lassen sich aber beliebig klein machen, wenn man den Vektor η in Gleichung (44) mit einer kleinen Zahl a ($a \leq 1$) multipliziert, d.h. statt Δv_{ik} die Größen $a \cdot \Delta v_{ik}$ setzt. Für die Iterationsrechnung hat dies folgende Bedeutung: Während ursprünglich (bzw. für $a = 1$) das Ziel eines jeden Iterationsschrittes das gemessene Spektrum war, liegt nun für $a < 1$ das Konvergenzziel zwischen dem gemessenen und dem Näherungsspektrum. Die Forderung der Störungsrechnung nach einer kleinen Störung läßt sich durch die Wahl von a stets erfüllen. Nähert sich das Modellspektrum dem Zwischenspektrum, so nähert es sich damit auch dem gemessenen Spektrum. Bei genügender Übereinstimmung kann a gleich 1 gesetzt werden. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist natürlich, daß die Determinante $|\mathfrak{B}|$ stets in genügendem Maße von 0 verschieden ist.

Der günstigste Fall für die Iterationsrechnung liegt vor, wenn die Matrix $\mathfrak{B}$ (eventuell nach Zeilenvertauschung) diagonalkonzentriert ist. Die Energie der einzelnen Molekülschwingungen ist dann im wesentlichen nur auf wenige Federn verteilt. Man spricht von sogenannten Gruppenschwingungen. Bei aliphatischen Molekülen existieren diese stets in mehr oder weniger ausgeprägter Form, während sie bei aromatischen Molekülen nur vereinzelt vorkommen. Für die diagonalkonzentrierten Matrizen $\mathfrak{B}$ ist das Verschwinden ihrer Determinanten unwahrscheinlich.

Fehlerrechnung. Die Lösung $\mathcal{D}$ einer Modellrechnung ist, abgesehen davon, daß es sich prinzipiell um eine harmonische Näherung bei vereinfachtem Kraftansatz handelt, mit Fehlern behaftet. Erstens sind die Schwingungsfrequenzen des Moleküls infolge von Meßfehlern nur bis auf etwa $2\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ genau bekannt und zweitens müßte eine harmonische Modellrechnung mit den harmonischen Anteilen der gemessenen Frequenzwerte durchgeführt werden; die gemessenen Linien enthalten aber auch Anharmonizitätsterme, die meist nur ihrer Größenordnung nach bekannt sind und deshalb nicht eliminiert werden können. Der Einfluß der Meßfehler und der Anharmonizitäten auf die errechneten Kraftkonstanten läßt sich abschätzen. Aus Gleichung (44) folgt als Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$g = \mathfrak{B}^{-1} \eta. \quad (47)$$

Setzt man für η den Vektor der relativen Meßfehler und für $\mathfrak{B}$ die Matrix des letzten Iterationsschrittes, so ist g der Vektor der relativen Fehler der Kraftkonstanten. Aus der Größe der Elemente von $\mathfrak{B}^{-1}$ und einer oberen Schranke für die Anharmonizitätsglieder läßt sich nach Gleichung (47) der Einfluß der Anharmonizitäten auf die Kraftkonstanten abschätzen.

2.4. Numerische Durchführung der Rechnungen mit elektronischen Rechenanlagen

Das Iterationsverfahren wurde in Abschnitt 2.1. und 2.2. so formuliert, daß alle Rechnungen von einer elektronischen Rechenanlage automatisch ausgeführt werden können; die für die Modellrechnung nötigen Ausgangsdaten können ohne Rechnung aus den Daten der Molekülmodelle gewonnen werden. Als Ausgangsdaten sind zu betrachten die Matrizen $\mathfrak{A}_i$, $\mathfrak{B}_i$ und $\mathfrak{D}^{(0)}$, die Vektoren $u_{i\mu}$, sowie die Gradangaben n_i und m . Die Definitionsgleichungen der Matrizen finden sich in Abschnitt 2.1.

Mit den Matrizen $\mathfrak{A}_i$ liegt auch das gewählte Modell fest. Es wäre nun unbequem, bei einer nötigen Änderung des Molekülmodells die Matrizen $\mathfrak{A}_i$ neu bestimmen zu müssen. Deshalb soll im folgenden überlegt werden, wie sich Modelländerungen im Verlaufe einer Modellrechnung auswirken und ob diese Änderungen nicht auch auf andere Weise vorgenommen werden können.

Eine Verringerung der Zahl der voneinander unabhängigen Kraftkonstanten kann dadurch geschehen, daß man gewisse Konstanten ähnlicher chemischer Bindungen einander gleich oder proportional setzt. Für die Iterationsgleichung (44) bedeutet eine solche Verkettung zweier Kraftkonstanten d_j und d_k , daß die zugehörigen Größen g_j und g_k einander gleich sein müssen. Man kann daher in $\mathfrak{B}$ die k -te Spalte zur j -ten addieren und in g die Unbekannte g_k weglassen. Für die Modellrechnung empfiehlt es sich daher, zunächst ein Modell mit einer relativ großen Zahl von unabhängigen Kraftkonstanten zu wählen und die Angleichung der Zahl m an die Zahl der zur Iteration verwendeten Frequenzen durch eine Verkettung der Kraftkonstanten vorzunehmen. Eine Modelländerung läßt sich dann meist als eine Änderung dieser Verkettung auffassen.

Die Iterationsrechnung kann mit einer beliebigen Auswahl von Frequenzen des gemessenen Spektrums durchgeführt werden. So wird man z.B. Frequenzen, deren Symmetriotyp noch nicht genau bekannt ist, von der Rechnung ausschließen. Dies geschieht am einfachsten dadurch, daß man in Gleichung (44) die entsprechenden Zeilen wegläßt.

Die Operationen Weglassen von Zeilen in $\mathfrak{B}$ und von Komponenten in η sowie Addition von Spalten in $\mathfrak{B}$ lassen sich durch Multiplikation der um η erweiterten Matrix $\mathfrak{B}$ mit zwei Matrizen $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ darstellen:

$$(\bar{\eta}, \bar{\mathfrak{B}}) = \mathfrak{N}_1 (\eta, \mathfrak{B}) \mathfrak{N}_2. \quad (48)$$

Der aus Gleichung (44) mit $\bar{\eta}$ und $\bar{\mathfrak{B}}$ statt η und $\mathfrak{B}$ folgende Lösungsvektor $\bar{g}$ muß nach jedem Iterations-

schritt wieder auf die ursprüngliche Länge gebracht werden, was durch Multiplikation mit einer Matrix $\mathfrak{N}_3$ geschehen möge:

$$g = \mathfrak{N}_3 \bar{g}. \quad (49)$$

Für die numerische Rechnung haben die Matrizen $\mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2$ und $\mathfrak{N}_3$ sowie die Gleichungen (48) und (49) eine mehr symbolische Bedeutung. Man gibt der Rechenmaschine die wenigen in $\mathfrak{N}_1$ bis $\mathfrak{N}_3$ enthaltenen Informationen in einfacherer Form als durch Matrizen ein. Die Weglassung von ganzen Symmetrieklassen wird man bereits bei der Eigenwertrechnung vornehmen. Für die mathematische Beschreibung ist aber die in Gleichung (48) und (49) gegebene Darstellung übersichtlicher.

Für Modellrechnungen mit der elektronischen Rechenanlage PERM der Technischen Hochschule München wurden die zwei Programme LR2 und LR3 fertiggestellt.

LR 2 („Leitprogramm RAMAN 2“)

Das Programm berechnet bei vorgegebenen Kraftkonstanten für eine vorgegebene Anzahl von Symmetrieklassen ohne Entartung die Wellenzahlen und Schwingungsformen eines Molekülmodells. Der Bedarf an Speicherplätzen ist etwa $(p+5)(\max n_i^2) + (m+1)n + 3m(\max n_i) + 1200$ Speicherplätze¹⁶.

LR 3 („Leitprogramm RAMAN 3“)

Das Programm iteriert die Kraftkonstanten eines Molekülmodells so lange, bis eine vorgegebene Auswahl von Modellfrequenzen mit den entsprechenden gemessenen Frequenzen übereinstimmt. Der Speicherbedarf ist etwa $(p+5)(\max n_i^2) + (3m+3)n + 3m(\max n_i) + 1800$ Speicherplätze¹⁶.

Beide Programme wurden durch umfangreiche Testrechnungen geprüft. Der Test von LR2 stützte sich unter anderem auf eine nach anderen Rechenverfahren mit einer Tischrechenmaschine durchgeführte Berechnung der A_g -Frequenzen und -Eigenvektoren von Naphthalin¹⁷. Eine Wiederholung der Rechnung mit LR2 brachte die gleichen Ergebnisse. Der Test von LR3 stützte sich hauptsächlich auf LR2 und auf Konvergenzuntersuchungen (vgl. Abschnitt 3.3).

3. Anwendung auf die ebenen Schwingungen von Naphthalin

Mit den Programmen LR2 und LR3 wurde eine Modellrechnung für die ebenen Schwingungen von Naphthalin und Naphthalin- d_8 unter Berücksichtigung der Kopplung von C-C-Gerüst- und C-H-Deformationsschwingungen durchgeführt. Zur Iteration der Kraftkonstanten wurden die Naphthalinfrequenzen der Klasse A_g verwendet.

¹⁶ Die derzeitige Speicherkapazität der PERM beträgt 8192 Zellen. Sie wird etwa bei einem 9-atomigen unsymmetrischen Molekül (größter Speicherbedarf!) voll ausgenutzt.

¹⁷ J. Brandmüller und E. Schmid, Z. Physik 144, 428 (1956).

3.1. Meßergebnisse und Zuordnungsversuche verschiedener Autoren

Naphthalin hat die Symmetrie D_{2h} . Das Spektrum der ebenen Schwingungen von Naphthalin setzt sich zusammen aus neun ramanaktiven Linien der Klasse A_g , acht ramanaktiven Linien der Klasse B_{1g} und je acht infrarotaktiven Linien der Klassen B_{2u} und B_{3u} [wegen der Benennung der Symmetrieklassen und der Auswahlregeln siehe Herzberg⁵⁾]. Je zwei Linien jeder Klasse gehören zu C-H-Valenzschwingungen mit Frequenzen in der Gegend von 3000 cm^{-1} . Sie können wegen ihrer geringen Kopplung mit den übrigen Linien in der Rechnung abgespalten werden. Nach Luther¹⁸⁾ und Brandmüller und Mitarbeiter¹⁷⁾ gehören zur Klasse A_g die Linien¹⁹⁾:

1575, 1462, 1380, 1146, 1022, 763 und 512 cm^{-1} .

Versuche einer Einteilung *aller* Ramanlinien in Symmetrieklassen wurden von Luther¹⁸⁾, Lippincott und Mitarbeiter²⁰⁾ und McClellan und Mitarbeiter²¹⁾ unternommen. Doch weichen die Angaben dieser Autoren stark voneinander ab. Eine Zuordnung der Raman- und Infrarotlinien *nichtebener* Schwingungen auf Grund einer Modellrechnung mit den Kraftkonstanten von Benzol geben Scully und Whiffen²²⁾ an. Danach gehören die Ramanlinien 941, 715 und 385 cm^{-1} (bzw. 777, 541 und 339 cm^{-1} bei $C_{10}D_8$) zur Klasse B_{2g} , 982, 878, 774 und 461 cm^{-1} (bzw. 829, 752, 671 und 445 cm^{-1} bei $C_{10}D_8$) zur Klasse B_{3g} .

Bei den Infrarotlinien ist die Einteilung in Symmetrieklassen sicherer als bei den Ramanlinien. Tab. 1 zeigt die von verschiedenen Autoren für die einzelnen Symmetrieklassen angegebenen Infrarotlinien.

Die Schwingungen der Klassen A_u und B_{1u} sind nicht eben. Die in Tab. 1 zu B_{1u} angegebenen Linien stimmen mit der Zuordnung von Scully und Whiffen²²⁾ überein. Lippincott und Mitarbeiter²⁰⁾ und Luther und Mitarbeiter²³⁾²⁴⁾ geben Schwingungsformen von Naphthalin an.

¹⁸⁾ H. Luther, K. Feldmann und B. Hampel, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 1088 (1955).

¹⁹⁾ Die hier angegebene Auswahl der A_g -Schwingungen ist nicht im Einklang mit der von Lippincott und Mitarb.²⁰⁾ und McClellan und Mitarb.²¹⁾ angegebenen. Diese Autoren ordnen die Linie 1462 cm^{-1} nicht der Klasse A_g zu. Lippincott und Mitarb. erklären die Linie 1462 cm^{-1} durch Fermiresonanz eines Obertones einer A_u -Schwingung bei 700 cm^{-1} mit der A_g -Schwingung 1380 cm^{-1} . Wie auch durch mündliche Unterredung mit Herrn Lippincott geklärt werden konnte, beruht diese Annahme auf einer falschen Interpretation der Überschneidungsregel [vgl. ³¹⁾].

²⁰⁾ E. R. Lippincott und E. J. O'Reilly jr., J. chem. Physics 23, 238 (1955).

²¹⁾ A. L. McClellan und G. C. Pimentel, J. chem. Physics 23, 245 (1955).

²²⁾ D. B. Scully und D. H. Whiffen, J. Molecular Spectroscopy 1, 257 (1957).

²³⁾ H. Luther, G. Brandes, H. Günzler und B. Hampel, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 1012 (1955).

²⁴⁾ H. Luther und C. Reichel, Z. physik. Chem. 195, 103 (1950).

Tabelle 1

Infrarotspektrum der ebenen Schwingungen von $C_{10}H_8$ und $C_{10}D_8$ verschiedener Autoren in cm^{-1} (nur Linien unter 1800 cm^{-1})

Symmetrieklasse	Luther und Mitarbeiter ²³⁾		Lippincott und Mitarbeiter ²⁰⁾		McClellan und Mitarbeiter ²¹⁾	
	$C_{10}H_8$	$C_{10}D_8$	$C_{10}H_8$	$C_{10}D_8$	$C_{10}H_8$	$C_{10}D_8$
A_u	965	775	1000		1307	
	860	715	875		1094	
	740	655	700		842	
	400		400		(400)	
B_{1u}	955	790	957	791	956	790
	780	628	782	628	780	628
	478	408	475	408	475	408
	176	160	176	160	176	(160)
B_{2u}	1595	1445	1595	1540	1601	1440
	1389	1260	1387	1260	1385	1258
	1265	1050	1268	1039	1268	1050
	1125	885	1139	886	1125	885
	618	595	752	721	620	595
	362	328	361	328	362	328
B_{3u}	1718	1572	1680	1626	1723	1569
	1509	1385	1510	1403	1508	1391
	1144	929	1211	946	1143	905
	1008	828	1012	831	1012	830
	823	761	876	756	742	680
		546	618	593	581	546

3.2. Modellrechnung

Der Modellrechnung wurde ein erweitertes Naphthalin-Valenzkraftmodell mit $m = 14$ Kraftkonstanten zugrundegelegt. Der geometrische Aufbau ist der von zwei aneinandergesetzten regelmäßigen Sechsecken mit den Seitenlängen $1,40\text{ Å}$. Die wirklichen Abstände benachbarter C-Atome liegen nach Wheland²⁵⁾ zwischen $1,365$ und $1,425\text{ Å}$. Als C-H-Abstand wurde der von Benzol genommen. Er ist nach Landolt-Börnstein²⁶⁾ $1,05\text{ Å}$.

Abb. 1 zeigt die Benennung der Kraftkonstanten. Jeder C-C-Bindung ist eine Valenzkraftkonstante (d_1 bis d_4) zugeteilt, jedem Valenzwinkel eine Deformationskraftkonstante (d_7 bis d_{14}). Außerdem sind Zentralkräfte (mit den Konstanten d_5 und d_6) angenommen, die in den Hauptdiagonalen der Sechsecke wirken. Die Zentralkräfte in den Nebendiagonalen sind im wesentlichen

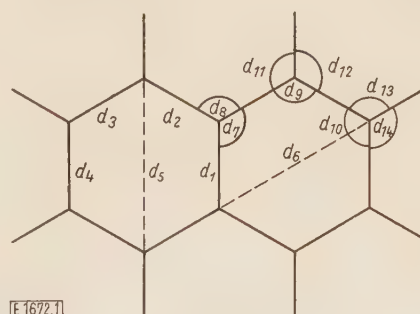


Abb. 1

Benennung der Kraftkonstanten (gleiche Benennung für symmetrisch gelegene Federn)

²⁵⁾ G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, New York und London 1955.

²⁶⁾ Landolt-Börnstein, Bd. 1, Teil 2/I, Springer 1951.

schon in den winkelerhaltenden Kräften enthalten. Zentralkräfte über größere Entfernungen im Molekül und Zentralkräfte zwischen H-Atomen werden vernachlässigt.

Um zu erfahren, wie gut die 0-te Näherung der Kraftkonstanten sein muß, damit das Verfahren die gesuchte Lösung findet, wurden Testrechnungen durchgeführt. Es zeigte sich, daß beim Naphthalinmodell die Kraftkonstanten der 0-ten Näherung bis zu $\pm 25\%$ (bzw. $\pm 10\%$ bei Iteration mit festem Konvergenzziel) von der Lösung abweichen dürfen. Bei aliphatischen Molekülen mit ausgeprägten Gruppenschwingungen dürfte diese Grenze etwas höher sein. Die Kraftkonstanten von Benzol als Näherung für die Kraftkonstanten von Naphthalin sind ungeeignet. Es mußte daher zunächst nach einer besseren 0-ten Näherung gesucht werden. Zu diesem Zweck wurden für 12 verschiedene Näherungen der Kraftkonstanten die A_g -Spektren ausgerechnet und durch Vergleich mit dem gemessenen Spektrum die besten Näherungen ausgesucht.

Als erstes wurde ein erweitertes Naphthalin-Valenzkraftmodell mit der 0-ten Näherung der Kraftkonstanten (in 10^5 dyn cm^{-1})

$$(d_1, \dots, d_{14}) = (2,54; 4,47; 6,49; 4,47; 0,5; 0,5; 0,5; 0,3; \left. \begin{matrix} 0,5; 0,5; 0,2; 0,2; 0,2; 0,2 \end{matrix} \right\} \quad (50)$$

und der Verkettung der Kraftkonstanten

$$d_2 = d_4, d_5 = d_6, d_7 = d_9 = d_{10} = \frac{5}{3} d_8, d_{11} = d_{14}, d_{12} = d_{13} \quad (51)$$

gewählt.

Als gemessenes Spektrum war vorgegeben (in cm^{-1}):

$$(\nu_{1,3}, \dots, \nu_{1,9}) = (1575, 1462, 1380, 1146, 1022, 763, 512). \quad (52)$$

Die Schrittweite a wurde jeweils von Hand eingestellt, und zwar zur Sicherheit meist etwas kleiner als nötig gewesen wäre. Im ersten Teil der Rechnung ($l = 0$ bis 8) näherte sich das Modellspektrum gleichmäßig dem gemessenen Spektrum. Die beiden Zentralkraftkonstanten d_5 und d_6 nahmen an Größe dauernd zu, während die Deformationskraftkonstanten d_7 bis d_{10} der Null zustrebten und im 9. Iterationsschritt negativ wurden. Der 9. Iterationsschritt führte zu einer erheblichen Verschlechterung der Näherung. Sie hat ihre Ursache darin, daß wegen der Kleinheit der Konstanten d_7 bis d_{10} auch die Determinante von $\mathfrak{B}$ sehr klein wurde, wodurch die Kraftkonstanten große Änderungen erfahren. Vom 9. Iterationsschritt an strebte das Verfahren gleichmäßig einer Lösung zu. Bei 5-stelliger Übereinstimmung von Modellspektrum und gemessenem Spektrum wurde die Iteration abgebrochen. Die gefundene Lösung lautet (in 10^5 dyn cm^{-1})

$$(d_1, \dots, d_{14}) = (3,18; 5,78; 4,40; 5,78; 2,60; 2,60; -0,122; -0,0734; -0,122; -0,122; 0,392; 0,132, 0,132, 0,392). \quad (53)$$

Das mit dieser Lösung gebildete Potential des Molekülmodells ist trotz der negativen Deformationskraftkonstanten physikalisch sinnvoll. Aber mit der Grundvorstellung des Valenzkraftmodells, wonach sich

das Potential eines Molekülmodells aus den potentiellen Energien einzelner Federn zusammensetzt, ist die Lösung nicht verträglich.

In weiteren 145 Iterationsschritten wurde nach einer besseren Lösung gesucht. Es wurden dabei verschiedene 0-te Näherungen verwendet, es wurde die Verkettung der Kraftkonstanten (51) geändert und es wurde versucht, mit einem reinen Valenzkraftmodell (Zentralkräfte gleich Null gesetzt) zu einer Lösung zu gelangen.

Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei allen Rechnungen mit einem erweiterten Valenzkraftmodell strebte die Iteration einer Lösung mit negativen Deformationskraftkonstanten zu. Kleine Abweichungen dieser Lösungen von der bereits bekannten Lösung sind auf die Abänderung der Beziehungen (51) zurückzuführen. Die Zentralkraftkonstanten wurden jedesmal verhältnismäßig groß.

2. Die Rechnungen mit einem reinen Valenzkraftmodell führten zu keiner Lösung. Die Ausgangsnäherung wurde jeweils einige Iterationsschritte lang verbessert, dann begannen Kraftkonstanten und Frequenzen bei sehr kleiner Determinante $|\mathfrak{B}|$ zu oszillieren. Die optimal erreichte Näherung war jedesmal dadurch gekennzeichnet, daß die Breite des Modellspektrums um rund 100 cm^{-1} größer war als die des gemessenen Spektrums. Die Einführung von Zentralkräften ergab immer sofort eine bessere Näherung.

Die Einheitlichkeit der Mißerfolge mit dem reinen Valenzkraftmodell läßt vermuten, daß für ein solches Modell keine Lösung existiert. Dies würde bedeuten, daß das Valenzkraftmodell für Naphthalin eine zu grobe Vereinfachung darstellt. Sichere Aussagen können hier jedoch nicht gemacht werden. Die Möglichkeit, daß eine Lösung existiert, aber infolge zu schlechter 0-ter Näherungen nicht gefunden wurde, kann nicht voll ausgeschlossen werden.

Die mit dem erweiterten Valenzkraftmodell gefundenen negativen Deformationskraftkonstanten sind ihrem Betrage nach sehr klein ($0,12$ gegenüber $0,65$ bei Benzol). Nullsetzen dieser Konstanten würde im Modellspektrum nur Änderungen von schätzungsweise 5 bis 10 cm^{-1} ergeben. Es ist möglich, daß die Deformationskraftkonstanten praktisch gleich Null sind und ihr Negativwerden durch Fehler im gemessenen Spektrum (Einfluß von Anharmonizität und zwischenmolekularen Kräften in Kristall und Schmelze) bewirkt wird. Wahrscheinlicher ist jedoch ein Versagen des Molekülmodells.

Über die Größe der Naphthalin-Kraftkonstanten können auf Grund der Rechenergebnisse keine genauen Aussagen gemacht werden. Sicher dürfte sein, daß alle Valenzkraftkonstanten von Naphthalin in der Gegend von $2,5 \cdot 10^5$ bis $6,5 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1}$ liegen und damit kleiner sind als die Valenzkraftkonstanten von Benzol ($7,58 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1}$; vgl. Anm. 27). Die kleinste der Valenzkraftkonstanten ist wahrscheinlich d_1 . Die Rechnungen mit dem erweiterten Valenzkraftmodell lassen

²⁷⁾ K. W. F. Kohlrusch, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9/VI (1943).

vermuten, daß beim Naphthalin die Zentralkräfte in den Sechseckhauptdiagonalen eine wesentliche Rolle spielen.

Aus den Iterationsergebnissen wurden die folgenden drei Näherungslösungen ausgesucht. (Kraftkonstanten in 10^5 dyn cm^{-1} , Frequenzen in cm^{-1} .)

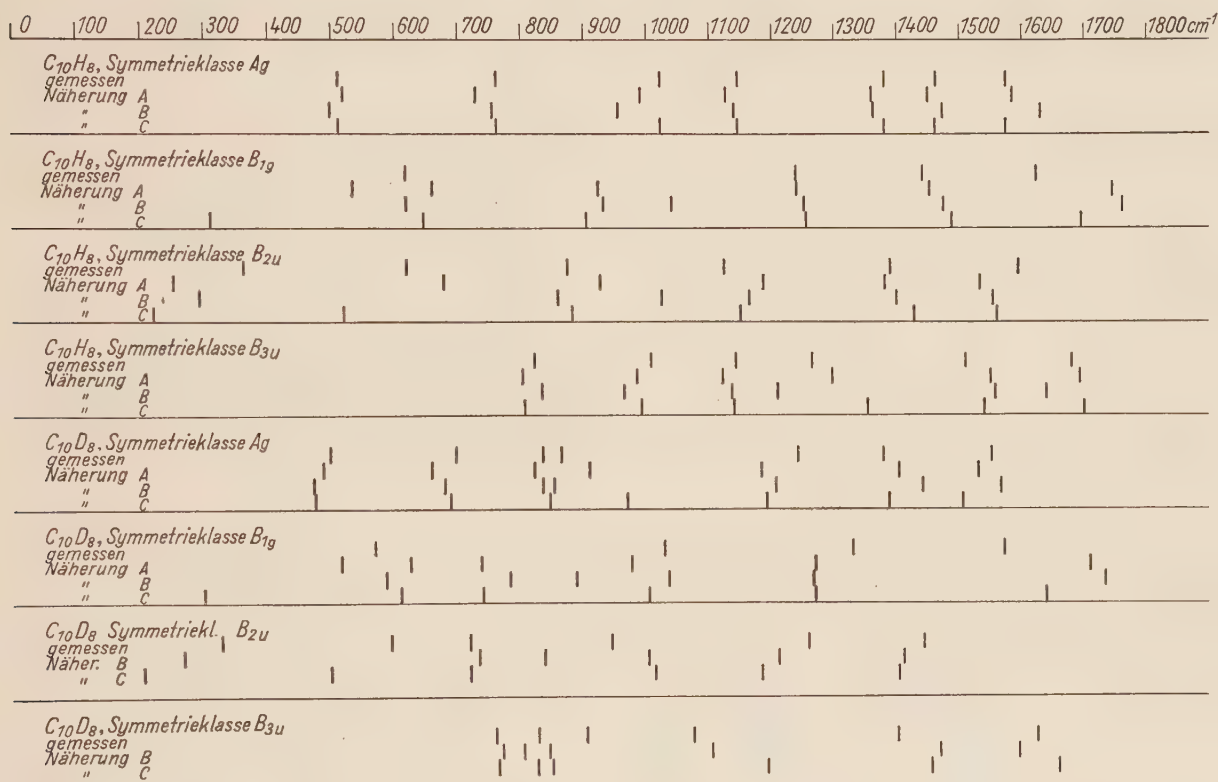
- A. $(d_1, \dots, d_{14}) = (2,40; 6,03; 4,53; 6,03; 1,97; 1,97; 0,123; 0,0736; 0,123; 0,123; 0,343; 0,142; 0,142; 0,343),$
 $(\nu_{1,3}, \dots, \nu_{1,9}) = (1585; 1450; 1361; 1127; 991; 728; 511).$
B. $(d_1, \dots, d_{14}) = (3,28; 5,02; 5,15; 5,50; 1,17; 1,17; 0,517; 0,00; 0,517; 0,517; 0,230; 0,230; 0,255; 0,255),$
 $(\nu_{1,3}, \dots, \nu_{1,9}) = (1632; 1474; 1363; 1141; 954; 756; 500).$
C. $(d_1, \dots, d_{14}) = (3,18; 5,78; 4,40; 5,78; 2,60; 2,60; -0,122; -0,0734; -0,122; -0,122; 0,392; 0,132; 0,132; 0,392),$
 $(\nu_{1,3}, \dots, \nu_{1,9}) = (1575; 1462; 1380; 1146; 1022; 763; 512).$

Mit diesen Näherungslösungen wurden für Naphthalin und Naphthalin- d_8 die Frequenzen und Schwingungsformen der Klassen A_g , B_{1g} , B_{2u} und B_{3u} ausgerechnet²⁸⁾.

Abb. 2 zeigt unter den gemessenen Linien die errech-

Wellenzahlen überein. Die in Tab. 1 angeführten Zuordnungen werden im wesentlichen bestätigt. Größere Abweichungen treten hauptsächlich bei den Deformationsschwingungen auf. Hier macht sich die Kleinheit bzw. das negative Vorzeichen der Deformationskraftkonstanten störend bemerkbar. Eine noch bessere Übereinstimmung wie die Frequenzen ergeben die Schwingungsformen der drei Näherungen. Sie sind zum Teil visuell kaum zu unterscheiden; nur bei drei Schwingungsformen kommen größere Abweichungen vor.

Die zum Teil recht gute Übereinstimmung der Näherungswellenzahlen mit den gemessenen Wellenzahlen sowie der errechneten Schwingungsformen untereinander läßt den Schluß zu, daß auch die wirklichen Schwingungsformen von Naphthalin sich nicht allzusehr von den errechneten unterscheiden dürften. Auf Grund dieser Überlegung wird im folgenden Abschnitt eine Zuordnung der ebenen Schwingungen von Naphthalin und Naphthalin- d_8 (mit Ausnahme der C-H- bzw. C-D-Valenzschwingungen) angegeben.



[F16722]

Abb. 2

Wellenzahlen der Näherungslösungen A, B, C und zugeordnete gemessene Wellenzahlen

neten Näherungsspektren. Die drei höchsten Wellenzahlen der Klasse B_{1g} und die meisten Wellenzahlen der Klassen B_{2u} und B_{3u} stimmen in den drei Näherungen etwa mit derselben Genauigkeit überein wie die A_g -Wellenzahlen. Mit etwa der gleichen Genauigkeit stimmen diese Wellenzahlen auch mit gemessenen

3.3. Spektrenzuordnung

Tab. 2 gibt eine Übersicht über die durch Vergleich mit den drei Näherungsspektren getroffene Zuordnung der Raman- und Infrarotlinien ebener Schwingungen von Naphthalin und Naphthalin- d_8 ²⁹⁾. Die ebenen

²⁸⁾ Die Teller-Redlichsche Produktregel gilt für Spektren von Molekülmodellen mit harmonischen Bindungskräften streng. Sie wurde als zusätzliche Fehlerkontrolle verwendet.

²⁹⁾ Die Teller-Redlich-Produkte der Zuordnung sind in der Reihenfolge der Symmetrieklassen: 2,08; (?); 2,02; 2,00. Die entsprechenden theoretischen Werte sind: 2,16; 2,01; 2,09; 2,09.

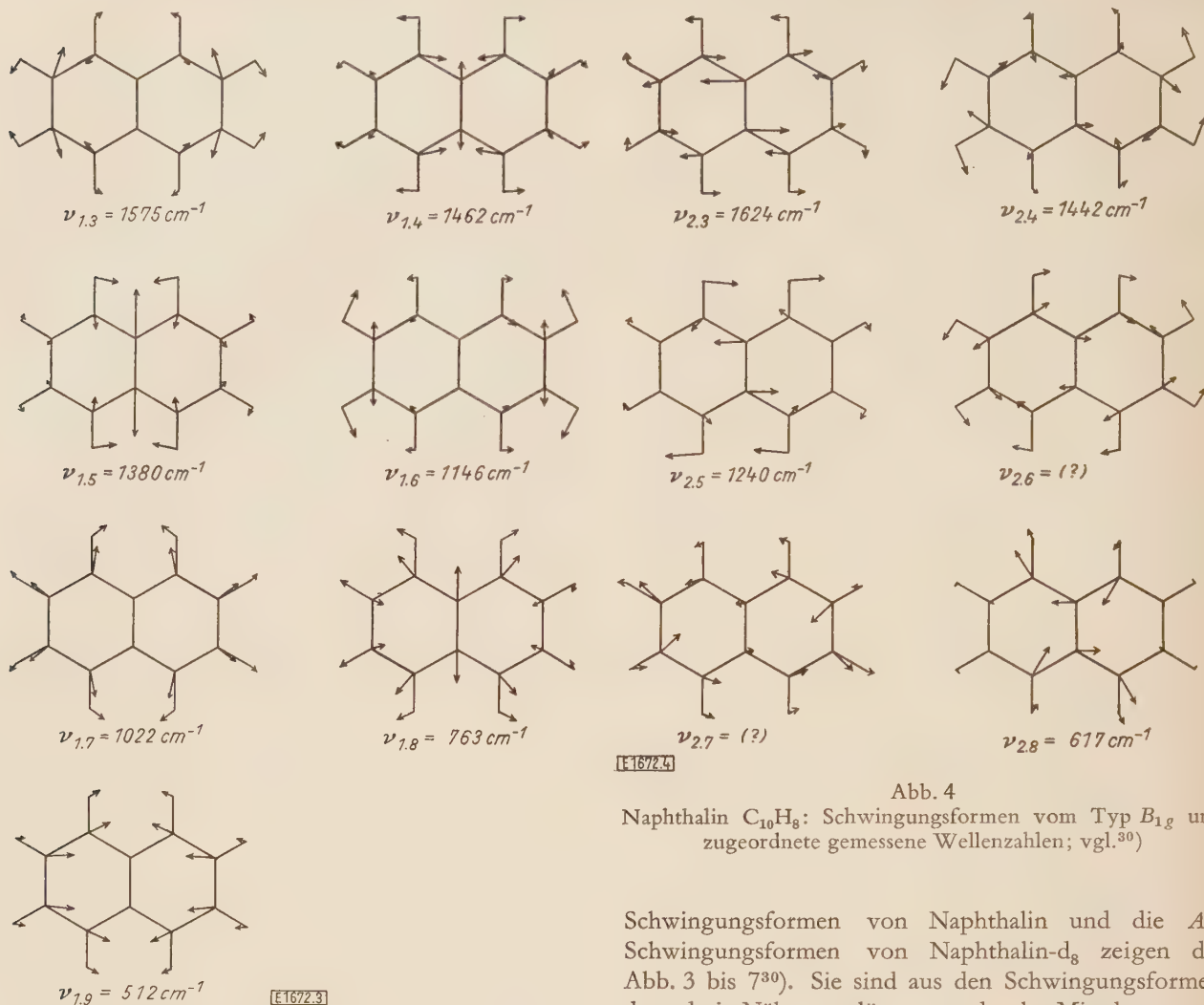


Abb. 3

Naphthalin C_{10}H_8 : Schwingungsformen vom Typ A_g und zugeordnete gemessene Wellenzahlen; vgl.³⁰⁾

Tabelle 2

Zuordnung der Wellenzahlen ebener Schwingungen von Naphthalin und Naphthalin- d_8 . [Gemessene Werte nach Luther¹⁸⁾ 23), Lippincott²⁰⁾ und McClellan²¹⁾ in cm^{-1}]

Symmetrieklasse	ν_{ik}	C_{10}H_8 cm^{-1}	C_{10}D_8 cm^{-1}	Symmetrieklasse	ν_{ik}	C_{10}H_8 cm^{-1}	C_{10}D_8 cm^{-1}
A_g	$\nu_{1,3}$	1575	1553	B_{1g}	$\nu_{2,3}$	1624	1573
	$\nu_{1,4}$	1462	1380		$\nu_{2,4}$	1442	1330
	$\nu_{1,5}$	1380	1293		$\nu_{2,5}$	1240	1030
	$\nu_{1,6}$	1146	866		$\nu_{2,6}$	(?)	(?)
	$\nu_{1,7}$	1022	835		$\nu_{2,7}$	(?)	(?)
	$\nu_{1,8}$	763	698		$\nu_{2,8}$	617	569
	$\nu_{1,9}$	512	499				
B_{2u}	$\nu_{3,3}$	1595	1445	B_{3u}	$\nu_{4,3}$	1680	1626
	$\nu_{3,4}$	1389	1260		$\nu_{4,4}$	1509	1403
	$\nu_{3,5}$	1125	946(?)		$\nu_{4,5}$	1265(?)	1175(?)
	$\nu_{3,6}$	875(?)	720(?)		$\nu_{4,6}$	1144	905(?)
	$\nu_{3,7}$	620(?)	595(?)		$\nu_{4,7}$	1008	828
	$\nu_{3,8}$	362	328		$\nu_{4,8}$	823	761

³⁰⁾ Bei der graphischen Darstellung der Schwingungsformen ergibt sich eine zeichnerische Schwierigkeit. Die Auslenkungen der H-Atome sind bei gleichem Anteil an der Schwingungsenergie um einen Faktor $\sqrt{\frac{m_C}{m_H}}$ größer als die der C-Atome.

Abb. 4

Naphthalin C_{10}H_8 : Schwingungsformen vom Typ B_{1g} und zugeordnete gemessene Wellenzahlen; vgl.³⁰⁾

Schwingungsformen von Naphthalin und die A_g -Schwingungsformen von Naphthalin- d_8 zeigen die Abb. 3 bis 7³⁰⁾. Sie sind aus den Schwingungsformen der drei Näherungslösungen durch Mittelung entstanden. Einzelheiten der Zuordnung werden nachfolgend näher begründet.

Symmetrieklasse A_g

Die Zuordnung der A_g -Frequenzen von Naphthalin gehört zu den Voraussetzungen unserer Modellrechnung.

Über die Wahl der entsprechenden Linien von Naphthalin- d_8 dürften kaum Zweifel bestehen. Luther¹⁸⁾ vermutete, daß der Intensitätswechsel der Linien $\nu_{1,4}$ und $\nu_{1,5}$ sowie $\nu_{1,6}$ und $\nu_{1,7}$ beim Übergang von Naphthalin zu Naphthalin- d_8 auf einer Ablösung der Schwingungsformen beruht³¹⁾. Die errechneten

Darunter leidet bei einer maßstabsgetreuen Aufzeichnung aller Auslenkungen die Genauigkeit der Zeichnung. Es wurden daher bei allen Schwingungsbildchen die Auslenkungen der

H-Atome (bzw. D-Atome) um den Faktor $\sqrt{\frac{m_H}{m_C}} = 0,29$ (bzw. $\sqrt{\frac{m_D}{m_C}} = 0,408$) verkürzt. Diese Darstellung entspricht dem

System der Koordinaten $\bar{q}_k$ (bei aufgehobener Starrheit der C-H-Bindungen); der Anteil eines jeden Atoms an der Schwingungsenergie ist proportional dem Quadrat seiner Auslenkung.

³¹⁾ Die bei einer (gedachten) kontinuierlichen Abänderung der Atommassen sich ergebenden Frequenzkurven schneiden sich nicht für Schwingungen gleicher Symmetrie [Überschneidungsregel; vgl.²⁷⁾]. Sie weichen statt dessen einander aus, wobei die zugehörigen Schwingungsformen ausgetauscht werden.

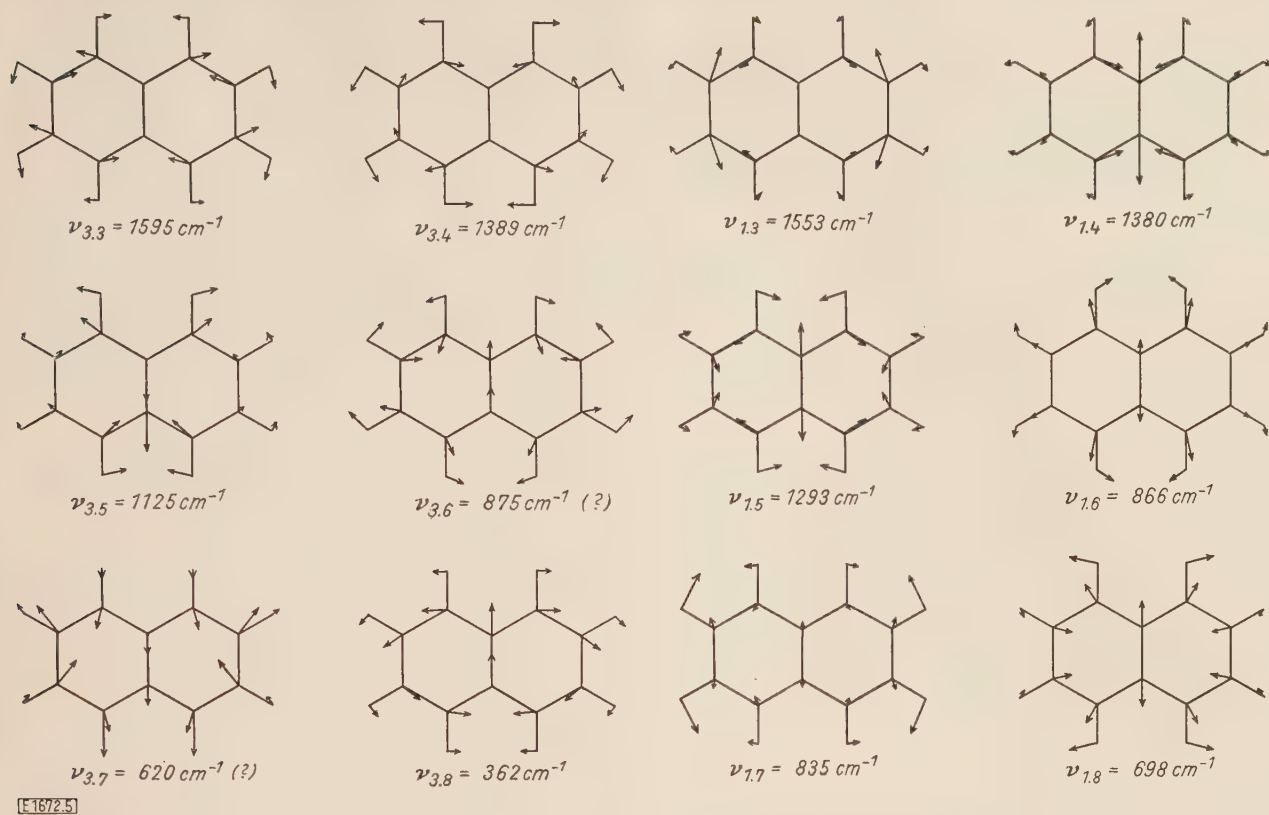


Abb. 5

Naphthalin C_{10}H_8 : Schwingungsformen vom Typ B_{2u} und zugeordnete gemessene Wellenzahlen; vgl.³⁰⁾

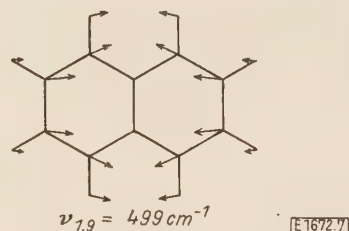


Abb. 7

Naphthalin C_{10}D_8 : Schwingungsformen vom Typ A_g und zugeordnete gemessene Wellenzahlen; vgl.³⁰⁾

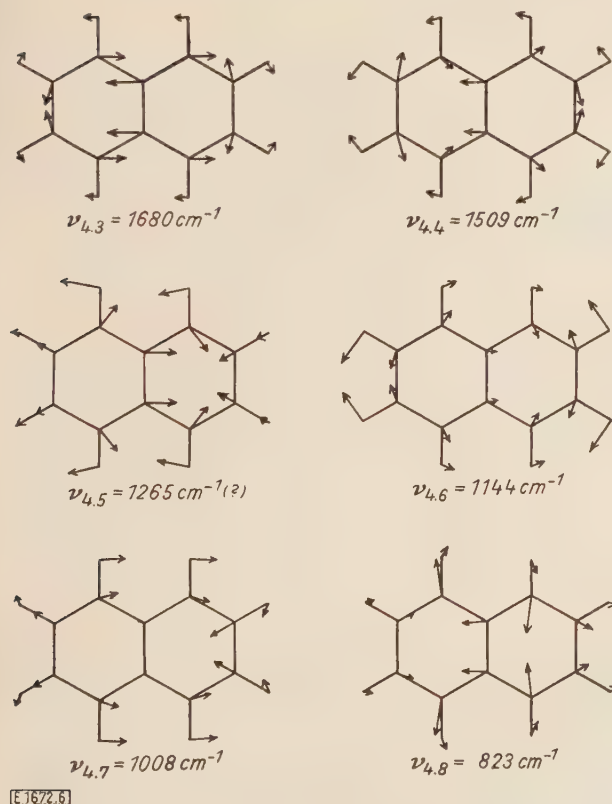


Abb. 6

Naphthalin C_{10}H_8 : Schwingungsformen vom Typ B_{3u} und zugeordnete gemessene Wellenzahlen; vgl.³⁰⁾

neten Schwingungsformen bestätigen diese Vermutung in beiden Fällen. Während bei C_{10}H_8 die Frequenz $\nu_{1,5}$ vorwiegend zu einer Schwingung der beiden zentralen C-Atome gehört, ist dies für C_{10}D_8 mehr für $\nu_{1,4}$ der Fall. Die Schwingung mit der Frequenz $\nu_{1,6}$ ist bei C_{10}H_8 hauptsächlich eine C—H-Schwingung, während bei $\nu_{1,7}$ der C—C-Anteil überwiegt; für C_{10}D_8 gilt das umgekehrte.

Die der Ramanlinie 1380 cm^{-1} zugeordnete Schwingungsform entspricht den Erwartungen von Kohlrausch²⁷⁾ und anderen Autoren. Die Schwingungsform der Linie 512 cm^{-1} wurde auch schon von Manneback³²⁾ angegeben. Die Frage nach der Pulsationsfrequenz von Naphthalin wurde in mehreren Arbeiten diskutiert. Luther und Mitarb.¹⁸⁾, Manneback³²⁾ und Brandmüller und Verf.¹⁷⁾ vermuteten die Pulsationsfrequenz in der Linie 763 cm^{-1} , Lippincott und Mitarb.²⁰⁾, McClellan und Mitarb.²¹⁾ und Benel³³⁾ in der Linie 1022 cm^{-1} , Saksena³⁴⁾ in der Linie 1380 cm^{-1} . Nach vorliegenden Ergebnissen hat sowohl die Linie 763 cm^{-1} als auch 1022 cm^{-1} den Charakter einer Pulsationsschwingung, während 1380 cm^{-1} keiner Pulsationsschwingung entspricht.

³²⁾ C. Manneback, Colloques Internationaux du Centre Nationale de la Recherche Scientifique VII, 50 (1948).

³³⁾ H. Benel, Thèse, Bordeaux 1940.

³⁴⁾ B. D. Saksena, Proc. Indian Acad. Sci. 8, 73 (1938).

Symmetrieklasse B_{1g}

Die von Luther¹⁸⁾ für $C_{10}H_8$ vorgeschlagene Zuordnung $\nu_{2,3} = 1624 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{2,4} = 1442 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{2,5} = 1240 \text{ cm}^{-1}$ ist im Einklang mit den Näherungsspektren. Über $\nu_{2,6}$ und $\nu_{2,7}$ machen die Näherungsspektren keine sicheren Aussagen. $\nu_{2,8} = 617 \text{ cm}^{-1}$ (bzw. 569 cm^{-1} bei $C_{10}D_8$) stimmt mit der Näherung B überein, die infolge der positiven Deformationskraftkonstanten in diesem Gebiet die vernünftigsten Werte liefern dürfte.

Bei Naphthalin- d_8 wurde die Zuordnung $\nu_{2,3} = 1573 \text{ cm}^{-1}$ von Lippincott²⁰⁾ und McClellan²¹⁾ übernommen. 1573 cm^{-1} hat zu den Näherungsspektren die gleiche relative Lage wie $\nu_{2,3} = 1624 \text{ cm}^{-1}$ von $C_{10}H_8$. $\nu_{2,4} = 1330 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{2,5} = 1030 \text{ cm}^{-1}$ stimmt wieder mit der Zuordnung von Luther¹⁸⁾ überein.

Symmetrieklasse B_{2u}

Die von Luther²³⁾, Lippincott²⁰⁾ und McClellan²¹⁾ übereinstimmend vorgeschlagenen Naphthalinlinien $1595, 1389, 1125$ und 362 cm^{-1} sind im Einklang mit den Näherungsspektren. Die Zuordnung $\nu_{3,6} = 875 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{3,7} = 620 \text{ cm}^{-1}$ (720 und 595 cm^{-1} bei $C_{10}D_8$) ist fraglich; die Näherungsspektren liefern in diesem Gebiet keine sicheren Aussagen.

Bei Naphthalin- d_8 dürfte die Zuordnung $\nu_{3,3} = 1445 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{3,4} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{3,8} = 328 \text{ cm}^{-1}$ sicher sein. Als Gegenlinie von 1125 cm^{-1} wurde 946 cm^{-1} gewählt; sie hat gegenüber den Näherungsspektren die gleiche relative Lage wie 1125 cm^{-1} .

Symmetrieklasse B_{3u}

Die von Luther²³⁾ vorgeschlagenen Linien stimmen größtenteils gut mit den Näherungsspektren überein. Die Linie 585 cm^{-1} dürfte allerdings kaum zum Typ B_{3u} gehören. Dafür scheint in der Zuordnung von Luther zwischen 1509 und

1144 cm^{-1} eine Linie zu fehlen. Es wäre zu überlegen, ob hier nicht die Linie 1265 cm^{-1} hingehört, die zwar von Luther²³⁾, Lippincott²⁰⁾ und McClellan²¹⁾ übereinstimmend als B_{2u} -Linie vorgeschlagen wurde, die aber in obiger Zuordnung übriggeblieben ist. Möglich wäre auch $\nu_{4,5} = 1211 \text{ cm}^{-1}$; die Zuordnung $\nu_{4,5} = 1265 \text{ cm}^{-1}$ ist deshalb als „fraglich“ angegeben. $\nu_{4,3} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (bzw. 1626 cm^{-1} bei $C_{10}D_8$) stimmt mit der Zuordnung von Lippincott²⁰⁾ überein.

Bei Naphthalin- d_8 ist $\nu_{4,8} = 761 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{4,7} = 828 \text{ cm}^{-1}$ im Einklang mit den Näherungsspektren. Für $\nu_{4,6}$ würde am besten 885 cm^{-1} passen; eventuell käme auch noch 905 cm^{-1} in Frage. Als Gegenlinie zu 1265 cm^{-1} geben Luther²³⁾ und McClellan²¹⁾ die Linie 1050 cm^{-1} , Lippincott²⁰⁾ die Linie 1039 cm^{-1} an. Zu den Näherungsspektren würde am besten die von Luther²³⁾ gemessene Linie 1175 cm^{-1} passen; diese Zuordnung ist jedoch fraglich. Ziemlich sicher dagegen ist $\nu_{4,4} = 1385 \text{ cm}^{-1}$.

Wie Manneback³²⁾ bereits vermutete, entsprechen den Linien zwischen 1000 und 1500 cm^{-1} keine reinen C—H- bzw. C—C-Schwingungen. Die Schwingungen sind in diesem Bereich vielmehr von „gemischtem Charakter“.

Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit. Den Vorständen des Rechenzentrums an der Technischen Hochschule München, den Herren Professoren Dr. Hans Piloty und Dr. Robert Sauer, danke ich für die Erlaubnis zur Durchführung der numerischen Rechnungen an der PERM. Herrn Professor Dr. Friedrich Bauer und Herrn Dr. Klaus Samelson danke ich für Diskussionen und Ratschläge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Hilfe gedankt, welche sie Herrn Prof. Dr. Josef Brandmüller für die Durchführung dieser Arbeit durch die Bewilligung einer elektrischen Rechenmaschine leistete. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, durch die allein diese Arbeit ermöglicht wurde.

Anhang I

Es soll gezeigt werden, daß $\mathfrak{B}$ im System der Koordinaten q_k eine Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen $m'_1, m'_2 \dots m'_{3N}$ ist.

Einige der in Abschnitt 2.1. eingeführten Bezeichnungen seien noch einmal kurz zusammengestellt: Die Größen m_k sind die Atommassen, deren Bewegung durch x_k beschrieben wird. Mit m'_k wird die Masse eines Atoms der Punktsorte bezeichnet, deren Bewegung durch q_k beschrieben wird (die Größen m_k und m'_k unterscheiden sich nur durch ihre meist verschiedene Reihenfolge). $\mathfrak{M}$ ist eine Diagonalmatrix mit den Maßen $m_1, m_2 \dots m_{3N}$ als Diagonalelemente. $\mathfrak{S}$ ist eine orthogonale Matrix [es sei $\mathfrak{S} = (s_{kl}) = (f_1, f_2 \dots f_{3N})$], definiert durch die Gleichung

$$x = \mathfrak{S} q \quad (7)$$

und die Forderung, daß jede Koordinate q_k nur die

Bewegung von Teilchen einer Punktsorte beschreiben soll.

Jede Koordinate q_k ist eine Linearkombination von nur solchen Koordinaten x_l , deren zugehörige Massen m_l gleich der Masse m'_k sind. s_{kl} kann nur dann von 0 verschieden sein, wenn $m_l = m'_k$ ist.

Daraus folgt

$$\mathfrak{M} f_k = m'_k f_k \quad (54)$$

und

$$\mathfrak{M} \mathfrak{S} = (m'_1 f_1, m'_2 f_2, \dots, m'_{3N} f_{3N}). \quad (55)$$

Multiplikation mit $\tilde{\mathfrak{S}}$ von links ergibt wegen der Orthogonalität von $\mathfrak{S}$

$$\mathfrak{B} = \tilde{\mathfrak{S}} \mathfrak{M} \mathfrak{S} = \begin{pmatrix} m'_1 & & 0 \\ & m'_2 & \\ 0 & & m'_{3N} \end{pmatrix} \text{ q. e. d.} \quad (56)$$

Anhang II

Berechnung der Elemente von $\mathfrak{Z}_i$

In den Matrizen $\mathfrak{Z}_i$ stehen als Spaltenvektoren neben den Vektoren $u_{i\mu}$ die Vektoren $t_{i1}, t_{i2} \dots t_{i n_i}$ als Basisvektoren der Koordinaten q'_k . Von den t_{il} wird gefordert, daß sie Molekülverzerrungen darstellen sollen, die bei ihrer zeitlichen Änderung keinen Impuls oder Drehimpuls des Gesamtmoleküls beschreiben. Das be-

deutet, daß im System der Koordinaten $\bar{q}_k$ die Vektoren t_{il} zu allen $u_{i\mu}$ orthogonal sein müssen. Denn es gilt der folgende

Satz: Im System der Koordinaten $\bar{q}_k$ sei u der Vektor einer reinen Translation des Moleküls in der Richtung e_1 (bzw. der einer reinen Rotation um die Achse e_2) und $\bar{q}(t)$ sei ein beliebiger Vektor, dessen Länge eine Funktion

der Zeit ist. Dann gilt für den Gesamtimpuls I_{e_1} (bzw. den Gesamtdrehimpuls D_{e_2}) des Moleküls bei der Bewegung $\bar{q}(t)$

$$I_{e_1} = \bar{u} \dot{\bar{q}} \quad (\text{bzw. } D_{e_2} = \bar{u} \dot{\bar{q}}). \quad (57)$$

Beweis:

a) Translation: Der Vektor einer reinen Molekültranslation hat im kartesischen Koordinatensystem als Komponenten die Cosinusse c_k der vom Vektor e_1 und den Koordinatenachsen eingeschlossenen Winkel. Mit Hilfe der Transformationen (7) und (25) erhält man daraus

$$u = \mathfrak{B}^{1/2} \tilde{\mathfrak{C}}(c_k). \quad (58)$$

Analog gilt (mit den beliebigen Auslenkungen x_k)

$$\bar{q} = \mathfrak{B}^{1/2} \tilde{\mathfrak{C}}(x_k) \quad \text{und} \quad \dot{\bar{q}} = \mathfrak{B}^{1/2} \tilde{\mathfrak{C}}(\dot{x}_k). \quad (59)$$

Wir bilden das Skalarprodukt $\bar{u} \dot{\bar{q}}$ und erhalten unter Verwendung der Beziehung (56)

$$\begin{aligned} \bar{u} \dot{\bar{q}} &= (\tilde{c}_k) \tilde{\mathfrak{C}} \mathfrak{B}^{1/2} \mathfrak{B}^{1/2} \tilde{\mathfrak{C}}(\dot{x}_k) \\ &= (\tilde{c}_k) \tilde{\mathfrak{C}} \tilde{\mathfrak{C}}(\dot{x}_k) \\ &= (\tilde{c}_k) \mathfrak{M}(\dot{x}_k) \\ &= \sum_k m_k c_k \dot{x}_k = I_{e_1} \quad \text{q. e. d.} \end{aligned}$$

b) Rotation: Dieselbe Betrachtung gilt für den Drehimpuls D_{e_2} , wenn man statt c_k den Ausdruck $s_k l_k$ setzt, wobei l_k die Länge des Lotes von der k -ten Koordinatenachse auf e_2 ist, und s_k der Sinus des von der k -ten Koordinatenachse und e_2 eingeschlossenen Winkels.

Da für q und $\dot{q}$ gleiche Richtung vorausgesetzt war, ist I_{e_1} bzw. D_{e_2} gleich Null, wenn $\bar{q}$ zu u orthogonal ist.

Ein zu einem Vektor u_i orthogonales System von Vektoren t_{il} erhält man auf folgende Weise (der Index i wird der Übersichtlichkeit wegen weggelassen):

Man bildet aus

$$u = (u_1, u_2 \dots u_{n_i + f_i})$$

für $k = 1$ bis $n_i + f_i$ die Vektoren

$$v_k = (u_1, u_2 \dots u_k)$$

und hieraus für $l = 1$ bis $n_i + f_i - 1$

$$t_l = \sqrt{\frac{v_l^2 \cdot u_{l+1}^2}{v_{l+1}^2}} \left(\frac{u_1}{v_l^2}, \frac{u_2}{v_l^2}, \dots, \frac{u_l}{v_l^2}, -\frac{u_{l+1}}{u_{l+1}^2}, 0, 0, \dots, 0 \right). \quad (60)$$

Die Vektoren t_l bilden ein normiertes Orthogonalsystem. Jeder Vektor t_l ist außerdem zu u orthogonal.

Im Falle $f_i = 1$ existiert in der i -ten Symmetrieklasse nur ein Vektor u_i . Die aus ihm nach Gleichung (60) erhaltenen Vektoren t_{il} sind die gesuchten Spaltenvektoren von $\mathfrak{T}_i$.

Im Falle $f_i > 1$ existieren in der i -ten Symmetrieklasse mehrere uneigentliche Schwingungen, die gekennzeichnet sind durch $u_{i1}, u_{i2}, \dots, u_{if_i}$. Man bestimmt wie in ersterem Falle zu u_{i1} ein System von Vektoren t_{i1l} . Die Spaltenvektoren von $\mathfrak{T}_i$ erhält man daraus und aus den Vektoren $u_{i2} \dots u_{if_i}$ nach dem Schmidtschen Orthogonalisierungsverfahren.

Anhang III

Herleitung der Gleichung (45)

Die Matrix $\mathfrak{B}_i$ hat die Elemente

$$V_{ikj} = \frac{1}{2} \tilde{q}_{ik} \mathfrak{B}_i^{(l)} \mathfrak{B}_i^{(l)} q'_{ik}. \quad (61)$$

Nach den Ausführungen in Abschnitt 2.1. [Gleichungen (18), (25) und (28)] läßt sich dafür schreiben

$$V_{ikj} = \frac{1}{2} \tilde{f}_{ik} \mathfrak{D}_j^{(l)} f_{ik}. \quad (62)$$

f_{ik} ist der mit den Größen $\sqrt{z_j} \cdot t_{ikj}$ gebildete Vektor, wobei t_{ikj} die Verzerrung einer Feder mit der Konstanten d_j bei der k -ten Normalschwingung der i -ten Symmetrieklasse ist.

Da $\mathfrak{D}_j^{(l)}$ eine Diagonalmatrix mit nur einem von 0 verschiedenen Diagonalelement d_j ist, läßt sich das Produkt in Gleichung (62) leicht ausrechnen. Man erhält

$$V_{ikj} = \frac{1}{2} (\sqrt{z_j} t_{ikj})^2 d_j. \quad (63)$$

Dies ist die potentielle Energie der Feder(n) mit der Konstanten d_j bei der k -ten Normalschwingung der i -ten Symmetrieklasse.

Die Eigenschaft der Matrix $\mathfrak{D}_j^{(l)}$ als Diagonalmatrix mit nur einem von 0 verschiedenen Diagonalelement

bedingt, daß in der Komponentendarstellung von Gleichung (62) die Summation über den Index j wegfällt. Es wird lediglich die j -te Komponente des Vektors f_{ik} quadriert und mit d_j multipliziert. Diese Operation läßt sich aber einfacher darstellen. Man erhält, wenn man unter $[(f_{ik})_j^2]$ den durch komponentenweise Quadratur aus f_{ik} entstandenen Vektor versteht, mit

$$\frac{1}{2} \mathfrak{D}^{(l)} [(f_{ik})_j^2] = \begin{pmatrix} V_{ik1} \\ V_{ik2} \\ \vdots \\ V_{ikm} \end{pmatrix} \quad (64)$$

m Element von $\mathfrak{B}_i$. Man erhält alle Elemente von $\mathfrak{B}_i$, indem man von dem Vektor $f_{ik} = \mathfrak{B}_i q_{ik}$ zur Matrix $\mathfrak{B}_i \mathfrak{Q}_i$ übergeht. Es gilt

$$\begin{pmatrix} V_{i11} & \dots & V_{in1} \\ \vdots & & \vdots \\ V_{i1m} & \dots & V_{inm} \end{pmatrix} = \mathfrak{B}_i = \frac{1}{2} \mathfrak{D}^{(l)} [(\mathfrak{B}_i \mathfrak{Q}_i)_{jk}^2]. \quad (65)$$

Durch Transponieren von Gleichung (65) erhält man schließlich Gleichung (45)

$$\mathfrak{B}_i = \frac{1}{2} [(\tilde{\mathfrak{Q}}_i \mathfrak{B}_i)_{kj}^2] \mathfrak{D}^{(l)}. \quad \text{q. e. d.} \quad (45)$$

Lebenslauf des Verfassers

Der Verfasser wurde am 29. 6. 1931 in München geboren. In Kaiserslautern besuchte er von 1938 bis 1942 die Volksschule und von 1942 bis 1950 das Naturwissenschaftliche Gymnasium. Im Wintersemester 1950/51 begann er mit dem Studium der Physik an der Universität München. Im Februar 1953 legte er die Diplom-Vorprüfung und im Juli 1955 die Diplom-Hauptprüfung in Physik ab. Von August 1955 bis April 1956 war er am Institut für Holzforschung und Holztechnik der Universität München beschäftigt. Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von April 1956 bis März 1958.

